

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Jean-Claude BERTHELAY

Docteur de 3^{ème} cycle

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE :

L'ABSORPTION ATOMIQUE
DOSAGE DES ÉLÉMENTS MAJEURS
DES ROCHES
APPLICATION A LA GÉOCHIMIE
DES ROCHES MÉTAMORPHIQUES

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

*Soutenues publiquement le 18 janvier 1969
devant la Commission d'examen*

MM. M. ROQUES Professeur.....

Président

P. LAPADU-HARGUES, Professeur

J. M. PETERLONGO, Professeur

J. MAISONNEUVE, Professeur

} *Examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546617_0030

N° 94
Série E

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Jean-Claude BERTHELAY

Docteur de 3^{ème} cycle

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE :

L'ABSORPTION ATOMIQUE
DOSAGE DES ÉLÉMENTS MAJEURS
DES ROCHES
APPLICATION A LA GÉOCHIMIE
DES ROCHES MÉTAMORPHIQUES

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

*Soutenues publiquement le 18 janvier 1969
devant la Commission d'examen*

MM. M. ROQUES Professeur.....

Président

P. LAPADU-HARGUES, Professeur

J. M. PETERLONGO, Professeur

J. MAISONNEUVE, Professeur

} *Examineurs*

THESES

1888-1889

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LEIDEN

PAR

LE DOCTEUR EN SCIENCES NATURELLES

ET

LE DOCTEUR EN LETTRES

ET

LE DOCTEUR EN DROIT

LEIDEN 1889

L'ABSORPTION ATOMIQUE
DES ELEMENTS RAJOUTES
AUX
APPLICATIONS A LA CHIMIE
DES ROCHES METAMORPHIQUES



THESE PRESENTEE A LA FACULTE DES SCIENCES

PAR

LE DOCTEUR EN SCIENCES NATURELLES

ET

PERSONNEL FACULTE DES SCIENCES
UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND
ANNEE SCOLAIRE 1967-1968

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M.	RAMBAUD René	Chimie	T
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M.	ROQUES Maurice	Géologie	T
M.	LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M.	RAOULT Gaston	Physique	T
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	T P
M.	AVAN Louis	Physique Expérimentale	T
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mlle	BERTHET Ginette	Physique	T P
M.	LOISEAU Jean	Botanique	T
M.	COMBE René	Physique	T P
M.	de PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme	AVAN Madeleine	Physique	T P
Mlle	DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	T P
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale	T P
M.	SAUREL Jean	Physique	T P
M.	VIALARD André	Chimie	T P
M.	KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M.	GUILLAUME Marcel	Algèbre	T

M.	COMBE Jean	Physique Générale	T
M.	HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques Appliquées	T
M.	L'HERITIER Philippe	Génétique	
M.	VESSIERE Roger	Chimie	

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie	
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique	
M.	BATHIER Marcel	Physique	
Mlle	UCHER Suzanne	Chimie	
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques	
M.	ROCHE Jean-Etienne	Physique	
M.	MARTINET Pierre	Chimie	
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie	
M.	CAPESTAN Michel	Chimie	
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques	
M.	THOMAS Jean	Physique	
M.	BERNARD Maurice	Physique	

MAITRES DE CONFERENCES

M.	ISABELLE Didier	Physique	
M.	CAUBERE Paul	Chimie	
M.	SOULAGE René	Géophysique Générale	
M.	DUFAURE Jean-Paul	Biologie Animale	
M.	COURDUROUX Jean-Claude	Zoologie	
M.	ARIBAUD François	Mathématiques	
M.	JEAN Claude	Physiologie Animale	
M.	GRAIN Jean	Zoologie	

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques	
M.	BADRIKIAN Albert	Mathématiques	
Mme	BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques	
M.	BOILLAT Guy	Mathématiques	
M.	LE THANH Phong	Mathématiques	

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

PLAN DE LA PREMIERE PARTIE

I - PARTIE THEORIQUE

A - L'ANALYSE SPECTRALE, PLACE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE

D'ABSORPTION ATOMIQUE page 1

B - THEORIE SOMMAIRE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE

D'ABSORPTION ATOMIQUE 2

C - LE SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE 4

I - Principe - description 4

a) La source de lumière 5

1 - Les lampes à décharge 5

2 - Les lampes à cathode creuse - multiéléments 5

- haute brillance 5

- intensitrons 7

3 - Les sources à spectre continu 7

b) L'atomisation dans la flamme 7

1 - Les flammes 7

2 - Le brûleur - à injection indirecte 8

- à injection directe 8

3 - Alimentation des flammes 8

c) Le traitement du signal 8

II - Appareillage récent 9

a) Commercialisé - lampes à cathode creuse = intensitron 9

- voltmètre digital 9

- machine imprimante 9

- diluteur automatique 9

- pastillage 9

- les petites nacelles 9

b) A l'étude - les sources à spectre continu	page 9
- les détecteurs à résonance	9
- recherches dans le domaine des flammes	10
- les différents dispositifs d'atomisation	10

II - PARTIE ANALYTIQUE

A - LE SPECTROGRAPHE PERKIN-ELMER 303	13
I - Principe	13
2 - Lecture des mesures	13
a/ Lecture directe	14
b/ Lecture à l'enregistreur	15
c/ Conversion en densité optique	16
d/ Le voltmètre digital.	16
e/ Comparaison des 3 procédés de lecture	17
3 - Les différentes parties de l'appareil	17
a/ Les lampes	17
b/ Le brûleur atomiseur - les couronnements	18
- le couronnement normal	18
- le couronnement boling	18
- le couronnement protoxyde-acétylène	18
c/ Le monochromateur	18
d/ Le photomultiplicateur	18
B - PROBLEMES D'ANALYSE	19
1) Reproductibilité	19
2) Sensibilité et linéarité a) sensibilité	19
b) linéarité	20
3) Interférences.	21
a - spectrales	21
b - chimiques	21
c - ionisation	21
d - effet Scattering	22

4) Les solvants organiques	page 22
5) Les "Réfractaires"	23
6) Les alcalins	26
a/ Etude des interférences	27
- sur le sodium	30
- sur le potassium	30
- sur le magnésium	30
- sur le fer	30
- sur le calcium	31
- sur le silicium et l'aluminium	31
b/ Quelques données théoriques.	31
c/ Conclusion	31
C - MISE EN SOLUTION DE LA ROCHE	32
I - Schéma de l'appareillage	34
II - Processus de l'extraction de la silice	34
III - Récupération des métaux.	35
IV - Conclusion	35
V - Schéma du processus analytique	36
D - PROCESSUS ANALYTIQUE	37
1 - Introduction	37
2 - Réglage du signal lumineux	38
a) Positionnement de la lampe	38
b) Alimentation de la lampe	38
c) Choix de la raie d'absorption	38
d) Ouverture des fentes	40
3 - Réglage de l'absorption	40
a) Positionnement du brûleur	40
b) Réglage des gaz	40
- Les débits	42
- Le rapport combustible - comburant	42
- Réglage de l'aspiration	42

4 - Etablissement de la courbe d'étalonnage	43
5 - Choix du solvant	43
6 - Essais de reproductibilité	43
7 - Interférences	43
8 - Calcul d'erreur	43
 E - LES ELEMENTS.	 46
1 - Flamme protoxyde d'azote - acétylène	46
- L'aluminium	46
- Le silicium	50
2 - Flamme air - acétylène	51
- Le calcium	51
- Le magnésium	52
- Le fer	53
3 - Flamme air - butane	53
- Le potassium	53
- Le sodium	54
- Le fer et le magnésium	55
 III - CONCLUSION	 57

IV - BIBLIOGRAPHIE

PLAN DE LA DEUXIEME PARTIE

INTRODUCTION	page 59
LA SERIE DE LA MOYENNE DORDOGNE	63
Introduction	63
Le faciès phylliteux	63
Le faciès leptynitique	64
Les migmatites	65
LA SERIE DE LA SIOULE	66
Introduction	66
Résultats	66
Comparaison avec la Moyenne Dordogne	67
LA SERIE D'ALLEYRAS	68
Introduction	68
Comparaison des trois séries	68
Essais de reproductibilité	70
ANALYSE DES MINERAUX EXTRAITS DE LA SERIE DE LA SIOULE. . .	83
Introduction	83
Composition chimique des minéraux et composition chimique de la roche	83
Composition chimique des minéraux et métamorphisme . . .	84
La réaction de Harker	84
CALCUL DU COEFFICIENT DE CORRELATION LINEAIRE.	88
Le coefficient de corrélation linéaire	88
Corrélations partielles	89
Interprétation des résultats	90

FONCTION DISCRIMINANTE DE FISHER	page 121
La Moyenne Dordogne	121
La Sioule	122
Alleyras	122
CONCLUSIONS GENERALES	126
LISTE DES LIEUX DE PRELEVEMENTS	129
BIBLIOGRAPHIE.	

TABLE DES FIGURES

PREMIERE PARTIE

Lampe cathode creuse "Intensitron"	page 6
Brûleur Boling	6
Brûleur protoxyde d'azote - acétylène	6
Photographie et schéma du Perkin-Elmer 303	12
Rapports entre les pourcentages d'absorption et les densités optiques	15
Interférences sur une solution de sodium à 1 μ g/ml	28
" " " potassium à 2 μ g/ml	28
" " " magnésium à 0,5 μ g/ml	28
" " " fer à 4 μ g/ml	29
" " " calcium à 1 μ g/ml	29
Extraction du silicium	33
Positionnement du brûleur	39
Recherche du débit des gaz assurant la meilleure absorption	41
Spectre de la lampe de l'aluminium	44
Raies d'absorption de l'aluminium	45
Interférences sur des solutions aqueuses à 50 μ g/ml d'Al	47
Tableau récapitulatif des conditions opératoires pour les différents éléments	56

DEUXIEME PARTIE

Situation géographique et contexte géologique	62
Tableaux de résultats d'analyse	71
- Moyenne Dordogne	71
. faciès phylliteux	71 et 72
. faciès leptynitique	73
. migmatites	74

- Sioule	75 et 76
- Alleyras	77 et 78
Diagrammes triangulaires	79 à 82
Tableaux de résultats d'analyses	87
- biotites (Sioule).	87
- muscovites (Sioule)	87
- feldspaths potassiques (Sioule)	87
Tableaux des coefficients de corrélations linéaires	92 à 96
Tableaux des coefficients de corrélations linéaires partielles	97
Tables de Fisher (extraits)	98
Droites des corrélations linéaires principales	99 à 119
Schéma des corrélations	120
Fonction discriminante de Fisher :	
- tableau de la Moyenne Dordogne	123
- tableau de la Sioule	124
- tableau d'Alleyras	125

AVANT - PROPOS

Qu'il me soit permis, avant de commencer l'exposé de ce mémoire, d'exprimer ma gratitude à tous ceux qui m'ont guidé ainsi qu'à tous ceux qui ont participé à son élaboration.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur le Professeur M. ROQUES et à Monsieur le Professeur P. LAPADU-HARGUES de m'avoir donné la possibilité d'exercer ce métier que j'aime.

Ils ont bien voulu, mes études de licence terminées, me proposer de faire une thèse de troisième cycle. Ils m'ont permis ensuite de rentrer au Centre National de la Recherche Scientifique comme Attaché de Recherches.

Que Monsieur P. LAPADU-HARGUES sache combien je lui sais gré de m'avoir accueilli dans son laboratoire et permis de faire de la recherche sur un appareil très moderne et même d'avant-garde au moment où elle fut entreprise en 1964. Il fallut attendre en effet le début de 1966 pour qu'il fût possible de débiter vraiment les essais sur l'aluminium et la fin de 1967 pour ceux du silicium. La méthode d'analyse terminée, il m'a confié l'étude géochimique du métamorphisme, sujet qu'il avait abordé quelques années auparavant. Qu'il sache aussi combien furent appréciées la liberté et l'initiative qu'il m'a laissé prendre en me guidant tout au long de ma thèse.

J'ai été particulièrement sensible au constant intérêt que Monsieur M. ROQUES a bien voulu me porter malgré les soucis de sa vie active. Il m'a permis de travailler en collaboration avec le laboratoire associé de géochronologie. Ses connaissances étendues en électronique ont été pour moi du plus grand secours.

Monsieur J. ORCEL, Membre de l'Institut, m'a fait l'honneur d'accepter d'être mon parrain de thèse, et d'en assumer toutes les charges, malgré le surcroît de travail que cela lui imposait. J'ai été touché par la grande affabilité et la simplicité des entrevues qu'il m'a toujours accordées au cours de ces quelques années.

Monsieur le Professeur J. MAISONNEUVE a eu la gentillesse de patronner mon deuxième sujet de thèse. C'est toujours avec profit que j'ai mis à l'épreuve sa vaste culture lors des constants et amicaux échanges de vues que nous avons eus.

Je sais gré à Monsieur le Professeur J. M. PETERLONGO de m'avoir encouragé, d'avoir attiré mon attention sur l'intérêt de cette méthode d'analyse pour l'étude des minéraux et de m'avoir fait part des idées originales qu'il avait sur la géochimie des roches métamorphiques.

Je dois à Monsieur BUSSIERE, Géologue Principal de la France d'Outre-Mer d'avoir pu compléter ce travail par une étude statistique réalisée en partie sur l'ordinateur PB 250 du Laboratoire de Calcul, et en partie sur un Programma 101 de la Société Olivetti que je remercie ici, très sincèrement.

Je garde le plus agréable souvenir des bonnes journées passées sur le terrain avec mes amis P. TEMPIER, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences d'Abidjan et à S. LEMOINE, Assistant à la Faculté des Sciences d'Abidjan, qui m'ont guidé dans mes prélèvements de la Moyenne Dordogne et d'Alleyras.

Je suis très reconnaissant à Monsieur GROLIER, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences d'Orléans d'avoir eu l'obligeance de me tracer les itinéraires pour l'échantillonnage dans la série de la Sioule.

Je voudrais dire maintenant à Madame J. SÉRANGE, Madame S. COUTURIÉ et Madame F. CANTAGREL, combien leur amitié me fut précieuse pendant ces quelques années et les remercier pour les excellentes analyses qu'elles m'ont faites lors de l'élaboration de la partie analytique.

J'ai trouvé auprès de mes amis Chercheurs et Techniciens du C.N.R.S., Maîtres-Assistants et Assistants du Département, un accueil chaleureux et je dois à leur esprit critique d'avoir examiné certains problèmes avec une attention particulière.

Je remercie Madame AUBÉ qui a assumé la frappe de cette thèse, Madame BELLON celle des précédentes publications, Monsieur LAVERRAT et Monsieur REGENT qui les ont imprimées, Monsieur MARADEIX et Monsieur CAVY qui ont broyé les roches et extrait les minéraux, Monsieur LAVAURE et Monsieur FERRAND qui ont confectionné les lames minces, pour leur si sympathique et si consciencieuse participation.

P R E M I E R E P A R T I E

L ' ANALYSE DES ROCHES

PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE



I - PARTIE THEORIQUE

A - L'ANALYSE SPECTRALE - PLACE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE -

Les atomes ou les molécules ont la propriété de capter de l'énergie à un milieu extérieur pour passer à un état excité et de restituer cette énergie en revenant à leur état fondamental. Ces transferts d'énergie, sous forme de radiations électromagnétiques, renferment des informations sur la structure atomique, donc sur la nature des éléments qui entrent en jeu.

On peut analyser soit l'énergie restituée = spectroscopie d'émission, soit l'énergie absorbée = spectroscopie d'absorption.

Les spectres d'énergie (ultra-violet - visible - infrarouge - X ...) pour être utilisés, sont étalés et enregistrés par différents procédés. Les spectres d'émission se manifestent alors par des séries de raies (chaque raie représente une transition d'énergie) émises par les atomes ou les ions, ou des séries de bandes (raies très rapprochées que l'on ne peut séparer) émises par les molécules.

Les spectres d'absorption, en quelque sorte les négatifs des précédents, se manifestent sur un spectre continu par des raies noires ou des bandes noires correspondant aux énergies absorbées.

L'analyse spectrale peut se subdiviser :

- suivant le spectre

[	en analyse spectrale d' <u>émission</u>
	en analyse spectrale d' <u>absorption</u>

[	- <u>atomique</u> (utilisation des raies)
	- <u>moléculaire</u> (utilisation des bandes)

- suivant la longueur d'onde

[	spectroscopie	infra rouge
		visible
		ultra-violette
		X ...

= suivant le procédé d'excitation

spectroscopie	de flamme d'arc d'étincelle à laser
---------------	--

= suivant le mode d'enregistrement

spectroscopie	—————	observation directe
<u>spectrométrie</u>	—————	(cellules photoélectriques photomultiplicateurs, etc.
spectrographie	—————	plaques photographiques

B - THEORIE SOMMAIRE DE L'ABSORPTION ATOMIQUE

Une solution saline nébulisée dans une flamme est soumise à une énergie thermique qui a pour effet :

- = de désolvater la solution et de fondre les microcristaux formés,
- = de dissocier les molécules en atomes,
- = d'exciter les atomes,
- = et, si l'énergie est suffisante, d'en ioniser une partie.

Excitation des atomes. - L'énergie de la flamme déplace les électrons vers des orbites supérieures, à des niveaux d'énergie plus élevée. Tous les électrons ne participent pas à la réaction, ils ne se placent pas non plus sur n'importe quelle orbite. Seules les transitions correspondant à des énergies quantifiées peuvent avoir lieu.

Les électrons à la recherche d'un équilibre plus stable reviennent sur des orbites inférieures en restituant l'énergie emmagasinée sous forme d'une radiation électromagnétique = émission d'un photon d'énergie $h\gamma$ (h = constante de Planck, γ = fréquence de la radiation). Un électron qui revient à sa position fondamentale émet une raie dite de résonance. Or, l'énergie lumineuse $h\gamma$ qu'il fournit est exactement celle qu'il faut à un électron à l'état fondamental pour passer à l'état excité.

Il suffit de réaliser une telle source de lumière et de la faire absorber par des atomes à leur niveau de base, pour avoir là un moyen de les identifier et de les dénombrer. C'est le principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique.

Si l'on examine la relation entre les atomes excités et ceux restant à l'état stable :

$$N_j = N_o \frac{P_j}{P_o} \times e^{-E/KT}$$

N_j = nombre d'atomes excités
 N_o = nombre d'atomes à l'état fondamental
 P_j/P_o = poids statistique des niveaux d'énergie j et o
 K = constante de Boltzman
 E = différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques
 T = température

On voit que :

N_j est très faible devant N_o ; N_o peut donc s'assimiler à la concentration de la solution. La relation entre la concentration et l'affaiblissement de la raie de résonance, paramètre de mesure est la suivante :

$$I = I_o e^{-Klc}$$

$$\text{où } \log \frac{I_o}{I} = Klc$$

I_o = intensité de la radiation monochromatique incidente de la fréquence de la raie d'absorption à mesurer
 I = intensité après absorption
 l = longueur de la flamme
 c = concentration des atomes
 K = coefficient d'absorption atomique (il dépend des conditions opératoires)

La radiation incidente est celle d'une lampe à cathode creuse.

La population d'atomes est obtenue en nébulisant la solution d'analyse dans une flamme. L'examen des deux formules nous fait entrevoir les avantages de la méthode par absorption sur la méthode par émission, en effet :

. L'importance de N_o devant N montre :

- qu'elle est plus indépendante de la température de la flamme,
- qu'elle est plus sensible,
- qu'elle est d'usage plus général - un plus grand nombre de métaux pourront être dosés puisqu'il suffit d'atomiser (et non d'exciter).

. Le fait de mesurer l'affaiblissement d'une radiation, c'est-à-dire le rapport I_o/I rend le procédé supérieur à celui de l'émission où la valeur absolue du signal doit être mesurée.

C - LE SPECTROPHOTOMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE

I - Principe - Description

L'appareil se compose essentiellement :

- d'une source de lumière (lampes) fournissant le spectre de l'élément à doser ;
- d'un système optique (miroirs - réseau) destiné à isoler une raie du spectre et à l'acheminer jusqu'au photomultiplicateur après passage à travers la flamme ;
- d'un brûleur de géométrie bien déterminée c'est la cellule d'absorption. c'est-à-dire le générateur d'atomes à partir de la solution à analyser ;
- d'une partie électronique (photomultiplicateur - amplificateur) pour transformer le signal lumineux en signal électrique sur lequel on peut agir et que l'on peut mesurer
- d'un modulateur de lumière. Le signal lumineux ayant traversé la flamme n'est pas exploitable si l'on n'élimine pas les lumières parasites qu'elle émet elle-même. Ces lumières parasites sont dues à l'émission des éléments y compris celui que l'on dose contenus dans la solution d'analyse. En effet, bien que le nombre d'atomes excités soit faible en regard de celui des atomes restés à l'état fondamental il n'est pas négligeable et provoque un infléchissement de l'absorption surtout vers les fortes concentrations. Ces lumières parasites sont aussi et surtout dues à l'émission propre de la flamme : bandes des molécules formées par la combustion (oxyde de carbone, oxhydrile, cyanogène). Pour pallier cela on module la lumière de la lampe et on agit sur le photomultiplicateur de façon à ce qu'il n'enregistre que cette lumière modulée. Il existe deux procédés de modulation de la lumière : un procédé électrique par impulsions, et un procédé mécanique par hachage de faisceau de lumière au moyen d'un miroir tournant. Le photomultiplicateur reçoit des impulsions synchrones.

Il existe deux types d'appareils : les monofaisceaux et les bifaisceaux.

Dans ces derniers, le flux de photons au sortir de la lampe est partagé en deux : un faisceau de référence allant directement au photomultiplicateur et un faisceau de mesure passant d'abord à travers la cellule d'absorption. Ces deux parties du faisceau sont à tout instant comparées entre elles. Ce type d'appareil est plus compliqué et plus onéreux que le monofaisceau, il exige également des lampes un peu plus lumineuses par suite de la dispersion sur les différents miroirs.

Les lampes actuelles (intensitrons) sont suffisamment énergétiques pour que cette perte de lumière ne soit plus un obstacle. Par contre, il demeure très supérieur au monofaisceau parce qu'il supprime toute dérive provenant des fluctuations de la lampe, de l'alimentation, ou de l'électronique.

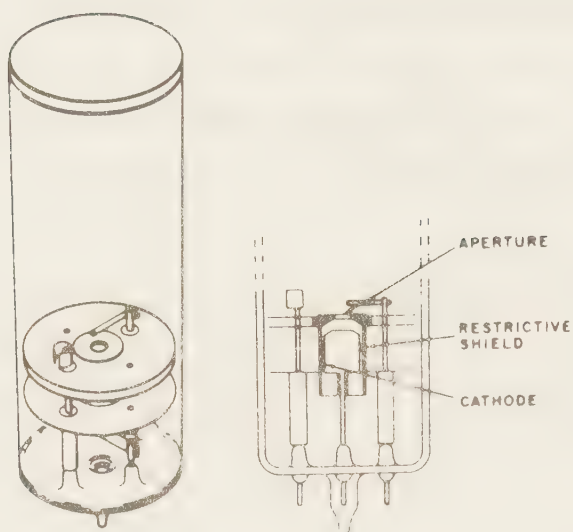
a) La Source de Lumière -

1/ - Les lampes à décharge. La décharge entre les électrodes (pastilles de métal dans un support spiralé) se produit dans un gaz rare sous une pression de quelques millimètres de mercure. La tension nécessaire est de quelques dizaines de volts. L'intensité d'utilisation varie de 350 à 700 mA. Elles sont utilisées essentiellement pour les éléments volatils comme les alcalins. Leur luminosité est très variable suivant le métal. Elles sont de plus en plus remplacées par :

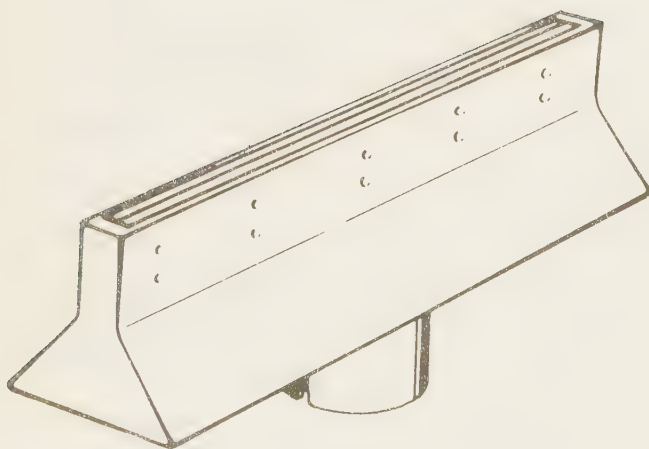
2/ - Les lampes à cathode creuse. Ce sont des tubes de Crookes. Dans une atmosphère de néon ou d'argon, sous quelques millimètres de mercure de pression, on provoque une décharge électrique en appliquant une tension de 100 à 600 volts entre l'anode et la cathode constituée de l'élément dont on veut obtenir le spectre. Le courant est de l'ordre de quelques dizaines de milliampères. La décharge lumineuse se concentre à l'intérieur du petit cylindre constituant la cathode. Ces lampes présentent de nombreux avantages sur les précédentes : elles ne nécessitent pas une alimentation spéciale, ont une durée de vie plus longue, sont plus stables, chauffent presque instantanément, et permettent d'obtenir une meilleure sensibilité parce qu'elles émettent des raies plus étroites ; en effet, la sensibilité de dosage diminue dès que la raie d'émission dépasse en largeur la raie d'absorption.

- Les lampes multiéléments : soit à cathodes multiples, soit à cathode unique constituée d'un alliage ou d'un pastillage de métaux différents. Ces lampes sont de plus en plus abandonnées parce qu'elles ont une vie plus brève et qu'elles émettent des raies plus larges que les lampes monoélément.

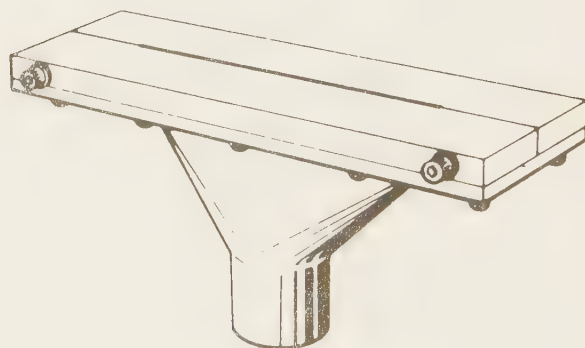
- Les lampes à haute brillance : elles sont plus lumineuses sans pour autant procurer des raies plus larges. Ce gain en lumière a été obtenu en séparant l'excitation et la vaporisation qui étaient confondues dans les lampes précédentes.



Lampe cathode creuse " Intensitron "



Brûleur Boling



Brûleur protoxyde d'azote - acétylène

Figure 1

Elles nécessitent une alimentation particulière et sont maintenant remplacées par :

- Les lampes "intensitron" (figure 1) : beaucoup plus lumineuses que les lampes ordinaires et ayant une durée de vie plus longue. Ceci a été obtenu en diminuant la taille de l'ampoule par obturation avec une plaque de mica qui sert en même temps à donner une plus grande rigidité à la cathode devant laquelle est également disposé un diaphragme.

3/ - Les sources à spectre continu. Elles sont encore à l'étude, car pour le moment, elles procurent une sensibilité d'analyse médiocre. Elles ne présentent d'intérêt que pour les éléments pour lesquels il n'existe pas de lampes. Elles devraient permettre de faire des analyses qualitatives rapides et complètes.

b) L'Atomisation dans la Flamme -

Le liquide d'analyse est aspiré dans la flamme par la dépression causée par le passage sous pression du comburant. Il doit être introduit de façon reproductible et constante.

1/ - Les flammes.

Deux facteurs sont importants : le facteur chimique et le facteur thermique. Ils seront traités au chapitre de l'analyse des "réfractaires" et des alcalins.

Voici un tableau donnant les caractéristiques des différentes combustions à titre d'exemple car les auteurs ne sont pas d'accord.

Mélange	Température C°	Vitesse de Flamme en cm/s
Butane/air	1895°	83
Propane/air	1925°	82
Acétylène/air	2160° - 2300°	160 - 270
Acétylène/oxygène	3060° - 3140°	1130 - 2480
Hydrogène/air	2045°	440
Hydrogène/oxygène	2600° - 2660°	2680
Acétylène/protoxyde d'azote	2955°	180

Chaque type de flamme conditionne la géométrie du brûleur. Au delà de 100 à 150 cm/s, on risque "le flash back" et un certain nombre de précautions doivent être prises entre autre pour l'arrêt de la combustion lorsque l'on coupe les gaz.

2/ - Le brûleur.

Il doit procurer une flamme stable en composition, en température et en forme être conçu pour éviter les condensations de nébulisats entraînant la pollution d'un échantillon par le précédent, résister à la corrosion, se nettoyer facilement. Les brûleurs sont de deux types :

- Les brûleurs laminaires à chambre de prémélange : le mélange de gaz s'effectue dans une chambre de prémélange dans laquelle le nébulisat de la solution à analyser est intimement mélangé aux gaz. Les flammes sont lentes, molles avec des zones de composition chimique bien définies.

Ces brûleurs procurent une bonne largeur de flamme et une bonne stabilité mais ils sont difficilement contrôlables.

- Les brûleurs à injection directe et flamme turbulente : le mélange de gaz se fait au niveau de la chambre de combustion. Le liquide est nébulisé directement dans la flamme. Leur faible largeur ainsi que la vitesse d'écoulement des gaz fait qu'il faut en associer plusieurs ou bien faire passer plusieurs fois le faisceau à travers le même brûleur. Les flammes qu'ils procurent ne possèdent pas de couches de composition chimique bien définie.

3/ - Alimentation des flammes.

Il faut pouvoir contrôler les pressions, lire et régulariser les débits des gaz. Les pressions sont ajustées à l'aide de détendeurs et indiquées par des manomètres à membrane. Les débits sont lus sur des débitmètres à billes et régulés par des vannes pointeau.

c) Le Traitement du Signal -

Le monochromateur et le photomultiplicateur. Tous deux sont adaptés à la fréquence à laquelle on travaille.

Le monochromateur est plus généralement à réseau (deux réseaux accolés peuvent être utilisés afin de couvrir une gamme étendue du spectre avec un bon rendement).

On peut agir sur le signal lumineux en faisant varier l'ouverture des fentes à l'entrée du photomultiplicateur et sur le signal électrique en réglant la tension d'alimentation de ce dernier.

II - Appareillage Récent

a) Commercialisé.

- Les lampes cathode creuse "Intensitron". C'est l'amélioration des lampes qui, ces derniers temps, a fait le plus progresser l'analyse par absorption atomique.
- Le voltmètre digital (voir p.16) auquel on peut adjoindre :
- Une machine imprimante.
- Le passeur automatique d'échantillons.
- Le diluteur automatique. La solution d'analyse et le solvant sont introduits dans deux godets différents ; le diluteur effectue automatiquement le mélange de façon à l'amener à la concentration la plus favorable à la mesure.

- Le pastillage. Il permet d'éviter la mise en solution de l'échantillon. La substance à analyser, sous forme solide, est mélangée à une poudre combustible ; on en fait une pastille ; on l'enflamme après l'avoir placée sur le trajet du faisceau lumineux : la combustion assure l'atomisation.

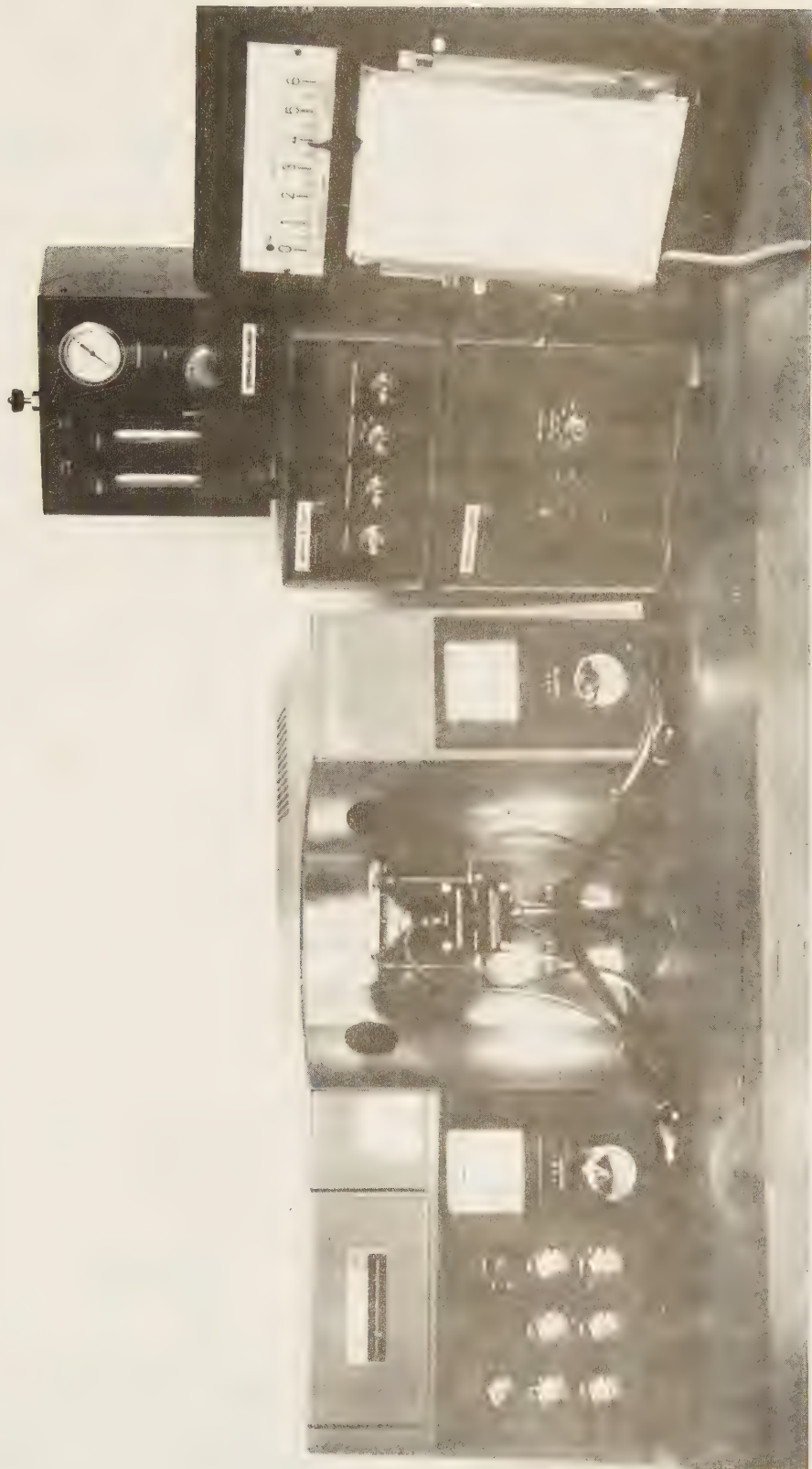
- Les petites nacelles. Pour le dosage des très faibles teneurs, on peut s'éviter l'aspiration dans le brûleur qui impose une certaine quantité de liquide, donc une certaine dilution. On utilise de petites nacelles en tantale de contenance 1 cm³ environ, qui peuvent être introduites directement dans la flamme. Les résultats obtenus semblent intéressants, notamment pour le dosage du plomb, de l'argent, du cuivre et du zinc.

b) A l'étude.

- Les sources à spectre continu.
- Les détecteurs à résonance. Il s'agit de deux cathodes creuses répondant seulement à une radiation de résonance d'un élément donné. Ce dispositif est destiné à remplacer le monochromateur et rend possible la détermination simultanée de plusieurs éléments.

- Recherches dans le domaine des flammes : étude des intéressantes possibilités de la flamme air - hydrogène pour le dosage des alcalins par exemple.

- Différents dispositifs d'atomisation fours à induction lampes à cathode creuse, vaporisation photonique, effet induit effet laser... pour remplacer les flammes.



L = Lampe

MR = Miroir rotatif

B = Brûleur-atomiseur

R = Réseau

PM = Photomultiplicateur

PA = Pré-amplificateur

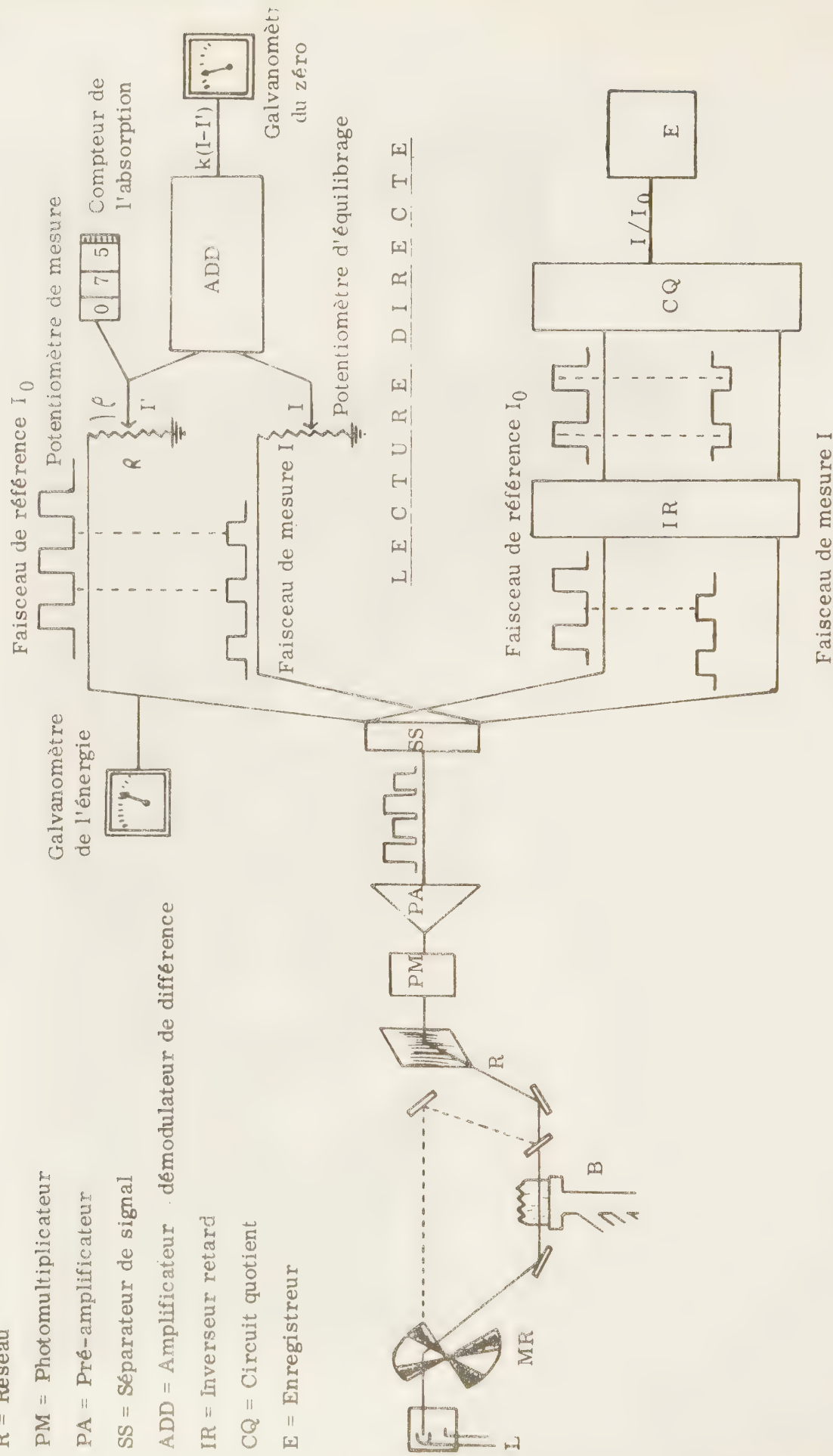
SS = Séparateur de signal

ADD = Amplificateur démodulateur de différence

IR = Inverseur retard

CQ = Circuit quotient

E = Enregistreur



ENREGISTREUR

II - PARTIE ANALYTIQUE

A - LE SPECTROGRAPHE PERKIN - ELMER 303

I - Principe (voir bloc diagramme) fig. 2.

C'est un appareil à double faisceau ou plus exactement à faisceau unique dédoublé. La lumière issue de la source tombe sur un miroir rotatif à secteurs qui alternativement lui fait traverser la flamme (faisceau de mesure), ou la lui fait contourner (faisceau de référence). Ces deux trajets au moyen d'un miroir semi-réfecteur, semi-transparent, sont ensuite confondus et c'est un faisceau unique représentant alternativement le faisceau de mesure et le faisceau de référence qui arrive sur le réseau. Ce dernier étale le spectre, et par rotation sur son axe, réfléchit la longueur d'onde sélectionnée sur la fente d'entrée du photomultiplicateur. Le signal électrique qui en sort est amplifié puis passe par un vibreur, synchrone du miroir rotatif qui trie les signaux correspondant au faisceau de référence et au faisceau de mesure il les envoie dans deux canaux différents afin que l'on puisse agir séparément sur chacun d'eux. Ils sont ensuite recombinaés, amplifiés, modulés, filtrés pour la lecture.

Ce dispositif a pour but à la fois d'obtenir deux faisceaux, avec les avantages que cela comporte, et de moduler la lumière de la lampe ; la mise en phase de la partie électronique permettant d'éliminer la lumière émise par la flamme.

II - Lecture des Mesures.

On mesure le facteur d'absorption de la flamme dont la définition est la suivante :

$$a = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

par comparaison des intensités des deux faisceaux.

- . I_0 est la valeur du faisceau incident c'est à dire du faisceau de référence et du faisceau de mesure avant la flamme.
- . I est l'intensité du faisceau de mesure après avoir traversé la flamme.

a) Lecture directe - Méthode au zéro.

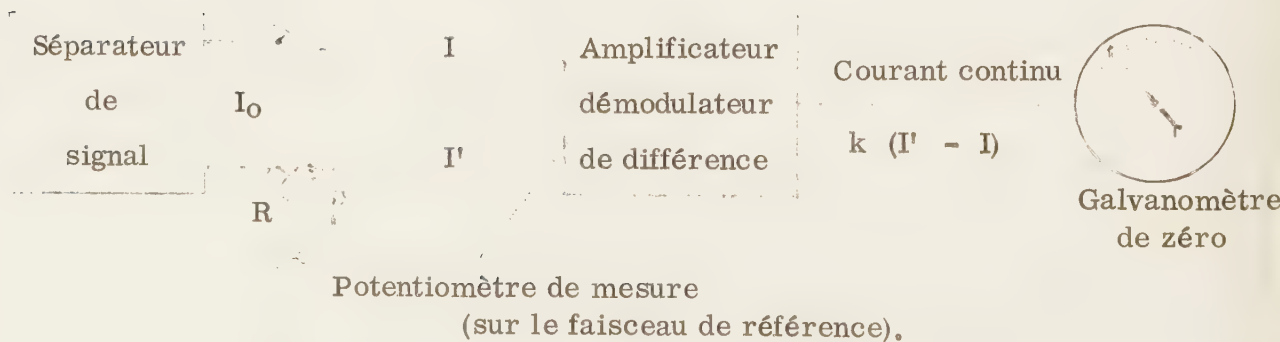
Les deux faisceaux sont amenés à l'équilibre (aiguille du galva de zéro au milieu du cadran) au moyen d'un potentiomètre sur le circuit de mesure, le brûleur étant allumé et le solvant nébulisé dans la flamme (flamme et solvant absorbant généralement de la lumière). On vaporise la solution d'analyse, l'aiguille dévie vers la gauche traduisant une atténuation du faisceau de mesure, on rétablit l'équilibre en atténuant d'autant le faisceau de référence au moyen d'un potentiomètre qui entraîne un compteur gradué de 0 à 100. Le zéro correspond à une absorption nulle, le 100 à une interception totale du faisceau.

Voici très schématiquement quel en est le processus :

- Les deux signaux sont recombinaés dans un démodulateur soustracteur après absorption par la flamme et atténuation du faisceau de référence I_0 au niveau I' par le potentiomètre de mesure. Le démodulateur donne un courant proportionnel à $(I' - I)$. Lorsque le potentiomètre est réglé, la mesure d'absorption est faite, le galvanomètre est au zéro, on a : $I' = I$ à ce moment, la fraction a de la résistance R du potentiomètre est telle que :

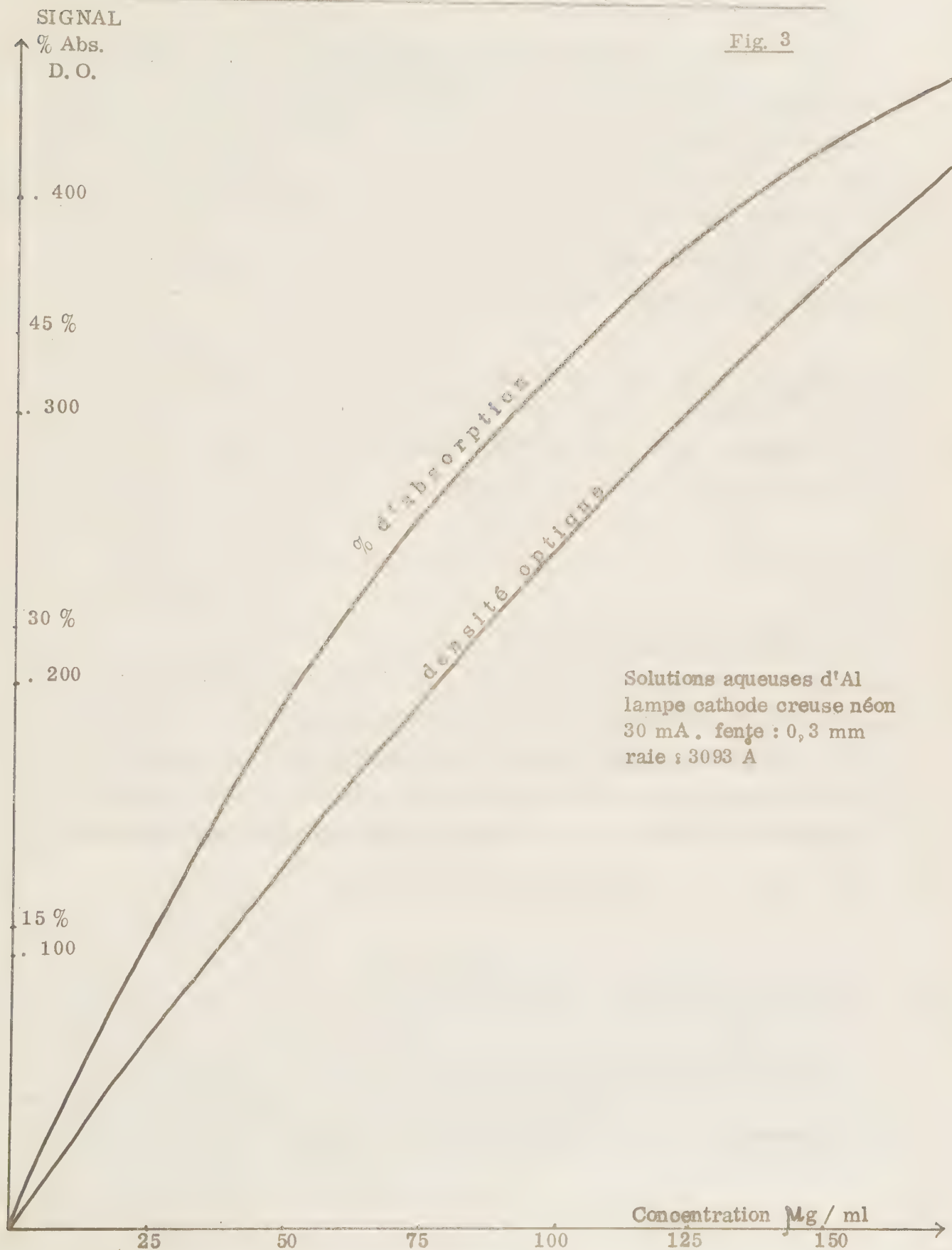
$$\frac{R}{R} = \frac{I_0 - I}{I_0} = a$$

Potentiomètre d'équilibrage (sur le faisceau de mesure).



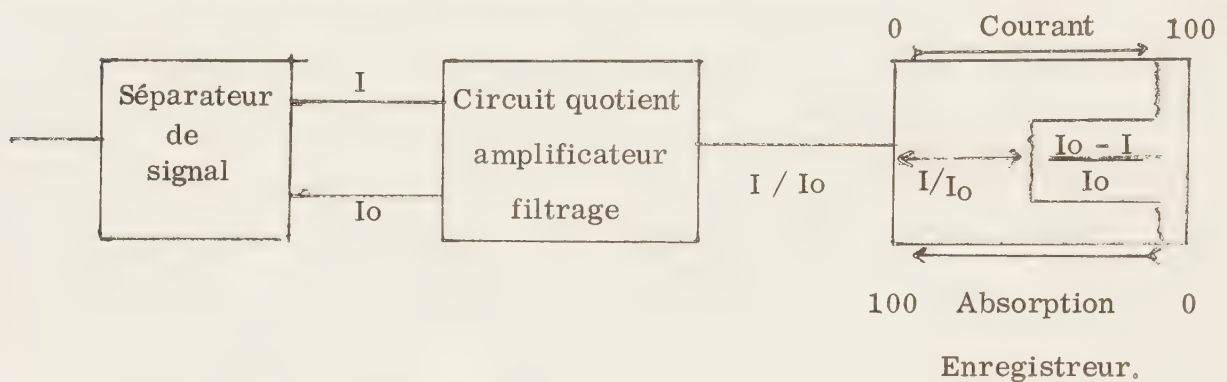
RAPPORTS ENTRE LES % D'ABSORPTION ET
LES DENSITES OPTIQUES

Fig. 3



b) Lecture à l'enregistreur.

Perkin Elmer fabrique un adaptateur d'enregistreur potentiométrique (calibrage 5 à 15 mV) "Automatic Null Recorder Readout". Cet appareil prend le signal sur le spectrophotomètre juste après le séparateur de signal court-circuitant tout le dispositif de lecture de l'appareil. Les deux signaux sont mis en phase et soustraits l'un de l'autre au moyen d'une diode silicium (1 N 482 A) qui délivre des signaux logarithmiques permettant d'obtenir un courant proportionnel à I/I_0 . Cet appareil est équipé d'un expenseur d'échelle et d'un atténuateur de "bruit"



c) Conversion en densité optique.

Le facteur d'absorption que l'on mesure et la concentration en atomes sont liés par une fonction exponentielle (loi de Beer - Lambert début du texte). Pour obtenir une réponse linéaire, il faut transformer ce facteur d'absorption (ou pour-cent d'absorption) en densité optique (ou coefficient d'extinction, ou absorbance des Américains) (voir figure 3). On passe du facteur d'absorption

$a = \frac{I_0 - I}{I_0}$ à la densité optique A par la relation :

$$A = \log \frac{1}{1 - a}$$

une table de conversion est fournie avec l'appareil.

d) Le Voltmètre digital (Digital concentration Readout - D. C. R. 1) -

Le voltmètre mesure la différence entre les deux faisceaux toutes les 0,2 seconde et délivre un signal toutes les 2 secondes. Le signal s'inscrit sous

forme de chiffres lumineux et les résultats que l'on obtient (par le truchement de la décharge d'une grande capacité dans une plus petite) sont directement en densité optique (décharges logarithmiques). L'appareil est équipé d'un dispositif permettant de rattraper les inflexions des courbes des densités optiques (jusqu'à 40 %), et de lire ainsi sur un deuxième compteur, après étalonnage, les résultats directement en concentration pour une gamme de teneurs assez étendue. On peut améliorer la précision du dosage en intégrant 2, 4, 8 ou 16 mesures, et pousser plus loin l'automatisme en adjoignant au D C R 1 une machine imprimante.

e) Comparaison des trois procédés de lecture.

- Le procédé direct : il est le plus simple mais sans doute le moins précis.

- L'enregistrement : il permet d'obtenir une très bonne précision de doser de faibles concentrations (la lecture d'un signal expansé est plus facile sur un enregistrement que directement sur l'appareil) ; de contrôler à tout instant le déroulement de la mesure ; de conserver une preuve écrite, précise et complète.

- le voltmètre digital. Il est agréable à utiliser : il permet d'effectuer des mesures rapides, et de délivrer des résultats très précis si l'on intègre plusieurs mesures ; mais il doit être rigoureusement en phase avec le spectrophotomètre. Il est assez onéreux et se justifie surtout pour le travail en grande série où il s'intègre dans une chaîne entièrement automatique Perkin Elmer, composée du diluteur, du passeur d'échantillons, du spectrophotomètre, du D C R 1 et d'une imprimante.

III - Les Différentes Parties de l'Appareil.

a) Les lampes. (Voir chap. partie théorique - p. 5).

b) Le brûleur atomiseur.

Il est à injection indirecte, c'est-à-dire précédé d'une chambre dans laquelle le liquide est nébulisé et mélangé aux gaz de combustion. Les grosses gouttelettes sont, soit séparées par gravité, soit arrêtées par un dispositif de chicanes afin de permettre une alimentation régulière du brûleur. Une arrivée du comburant indépendante de celle assurant la combustion sert à l'aspiration du liquide et à la réalisation de l'aérosol. La longueur du catheter suceur doit être comprise entre 15 et 25 cm, son diamètre entre 150 et 600 microns.

~ Les couronnements. Ils sont longs et étroits afin d'allonger au maximum le trajet de la lumière dans la flamme pour permettre une meilleure absorption.

. Le couronnement normal. La fente est longue de 105 mm et large de 0,38 mm. Celui prévu pour les solutions riches en sel a une fente plus large : 0,58 mm.

. Le couronnement "boling" (fig. 1). Il est utilisable avec l'air et le gaz de ville ou le butane, le propane, l'acétylène. Il est composé de trois fentes. Son rendement est nettement supérieur au couronnement normal pour beaucoup d'éléments. Il n'est pas utilisable avec l'oxygène ni avec le protoxyde d'azote.

. Le couronnement protoxyde d'azote-acétylène (fig. 1).
(Voir le chapitre "réfractaires" p.23). Il est conçu pour ne pas avoir de volume mort risquant de faire poche d'accumulation des gaz et amener un mélange explosif. Il est prévu pour irradier davantage la chaleur donc plus massif et avec des ailettes de refroidissement. La fente a pour longueur totale 76 mm, mais généralement on la réduit au moyen de petites cales ; elle est réglable en largeur mais toujours maintenue plus étroite que celle du brûleur ordinaire à cause de la vitesse de combustion du mélange.

c) Le monochromateur.

Le spectre s'étend de 8521 Å : longueur d'onde de résonance du césium à la limite de l'ultra-violet 1950 Å où l'atmosphère commence à absorber. Il est couvert par deux réseaux : un de 1440 lignes/mm agissant à 6000 Å et l'autre de 2880 lignes/mm agissant à 2100 Å avec un croisement à 4200 Å. L'efficacité théorique du réseau dépasse 45%. Le monochromateur a une distance focale de 400 mm donnant une dispersion de 13 Å/mm dans le spectre visible et de 6 Å/mm dans l'U. V.

d) Le photomultiplicateur.

(Type 9592 B). Il est alimenté sous 300 à 1200 volts continus. Son voltage est ajusté au moyen du potentiomètre "gain". La tension nécessaire est obtenue en rectifiant la sortie d'un oscillateur à haut voltage de 3 kilocycles. Ceci présente deux avantages sur une alimentation à 50 cycles : les composants à filtrer sont assez faibles ; une quelconque oscillation n'a pas d'effet sur la précision de la photométrie alors qu'elle en aurait de 50 à 120 cycles seconde.

B - PROBLEMES D'ANALYSE

Avant d'aborder la description du processus analytique, je cite ici tous les problèmes que j'ai rencontrés lors de l'analyse des silicates et les solutions que j'ai cru devoir y apporter.

I - Reproductibilité.

C'est un point capital dans toutes les méthodes analytiques. Ici, comme l'on encadre à chaque fois les solutions à doser par des solutions étalons, la reproductibilité de mesures est en principe indépendante de la reproductibilité des conditions opératoires. Si l'on a cependant intérêt à retrouver le même signal d'une fois à l'autre, il faut surtout s'assurer qu'il ne varie pas pendant la mesure. Les flammes, surtout pour le dosage des "réfractaires", demandent un réglage minutieux de leur alimentation en gaz et de leur alignement dans le faisceau lumineux. Le positionnement du réseau par rapport à la fente d'entrée du photomultiplicateur est très pointu, la zone absorbée de la raie de résonance est très étroite et l'absorption diminue rapidement pour le plus petit décalage. Il doit être effectué lorsque la lampe est chaude (1/2 heure pour les lampes Osram, 1/4 d'heure pour les lampes à cathode creuse) et lorsque l'appareil a atteint son équilibre thermique, brûleur allumé.

Il est préférable d'enregistrer graphiquement les résultats, la précision de lecture est meilleure et l'on détecte plus facilement toutes les éventuelles anomalies d'évaporation.

Pour plus de sécurité, il vaut mieux intercaler dans chaque série de mesures, une roche étalon déjà dosée avec précision, précaution qui demande très peu de temps et qui est un excellent moyen de contrôle de l'évaporation et de la bonne conservation des solutions.

II - Sensibilité et Linéarité.

a/ Sensibilité.

La meilleure sensibilité est obtenue lorsque les lampes sont faiblement alimentées (raies plus étroites) et les fentes fermées le plus possible (quelques

centièmes de millimètres). Mais on est limité, car d'une part les lampes sous-alimentées sont instables, d'autre part, comme l'on doit, pour obtenir un signal suffisamment énergétique, "pousser" le gain du photomultiplicateur, le bruit de fond devient trop important. Pour retrouver une bonne stabilité, il faut donc, soit ouvrir davantage les fentes, soit augmenter l'alimentation de la lampe pour la rendre plus lumineuse. Le mieux est d'agir sur les deux et dans des proportions à déterminer suivant l'élément à analyser. La sensibilité du dosage dépend également de la flamme, en effet, suivant le réglage des gaz on fait varier :

- L'énergie de la flamme : une flamme stoechiométrique bleue est plus énergétique qu'une flamme éclairante. La première convient au dosage du fer, la seconde à celui des alcalins qui sont ionisés dans une flamme chaude.

- La composition de la flamme : une flamme éclairante (riche en carbone) est plus réductrice qu'une flamme pauvre en combustible. Elle favorise l'absorption des métaux qui forment des oxydes réfractaires en s'évaporant.

- La vitesse d'écoulement des gaz en combustion. Plus elle est lente, plus elle laisse le temps aux équilibres thermiques de se réaliser pour produire plus d'atomes à l'état fondamental pendant la traversée du faisceau lumineux. Pour cela on a intérêt à avoir un brûleur à fente large ; mais à la limite, on risque le retour de flamme dès que la vitesse d'écoulement des gaz devient inférieure à celle de la déflagration du mélange gazeux.

- La quantité de liquide aspiré dans la flamme : elle est régie par le débit du comburant qui provoque l'aspiration. C'est une raison de plus pour maintenir malgré tout un certain débit aux gaz qui arrivent au brûleur.

b/ Linéarité.

Pour une bonne lecture sur la courbe d'étalonnage, il faut que celle-ci soit la plus rectiligne possible. Or, quand on augmente la sensibilité de dosage, la pente de la courbe des densités optiques en fonction des concentrations augmente, et le point d'inflexion de la courbe se manifeste pour des concentrations plus faibles, on réduit ainsi l'intervalle des concentrations sur lesquelles on peut travailler.

Dans le cas de l'analyse des roches, pour ne pas avoir à faire une dilution spéciale pour chaque élément, on est quelque fois obligé de détruire les conditions optimales obtenues.

III - Interférences.

a/ Spectrales - Le phénomène d'absorption atomique est très sélectif et je n'ai pas rencontré d'interférences spectrales pour les éléments étudiés. Le photomultiplicateur n'est sensible qu'à la lumière modulée issue de la lampe. La lumière parasite de la flamme n'est gênante que dans certains cas limites. Par exemple : les bandes du cyanogène dans la flamme N_2O/C_2H_2 perturbent le dosage des éléments ayant leurs raies dans le visible. Mais le phénomène n'a lieu que si les lampes ne sont pas suffisamment lumineuses pour permettre de travailler en fentes étroites.

b/ Chimiques - L'aluminium inhibe l'absorption des alcalino-terreux, plus particulièrement celle du calcium par formation de composés moléculaires dans la flamme. Pour pouvoir doser ces éléments en présence d'aluminium, il faut fixer ce dernier avec un autre métal non gênant pour l'analyse.

Généralement on utilise le lanthane en solution à 0,1 % ou 1 %. Après différents essais, mon choix s'est porté sur le baryum. Bien qu'à ma connaissance, personne n'ait utilisé cet élément, je l'ai trouvé intéressant pour différentes raisons : ses sels ne s'hydrolysent pas en solution faiblement acide comme ceux du lanthane, il permet en même temps de combattre l'ionisation des alcalins, de plus : c'est un produit courant.

Parmi les interférences chimiques, il faut signaler aussi l'effet inhibiteur des acides dont l'excès doit entraver l'atomisation dans la flamme.

Ces interférences pourront être évitées en opérant en solutions acides très diluées. Les acides organiques ne sont pas gênants, ils sont détruits par la combustion.

c/ Ionisation - Dans une flamme très énergétique comme la flamme air-acétylène, un grand nombre d'atomes est perdu pour l'absorption parce qu'excités ou ionisés. Ce phénomène est évidemment d'autant plus sensible que l'élément à doser est ionisable. L'adjonction ou la présence d'autres éléments cédant facilement des électrons, diminue l'ionisation du corps à doser, augmentant d'autant sa capacité d'absorption.

Ceci explique l'action des alcalins les uns sur les autres. Le sodium exalte l'absorption du potassium dès qu'il se trouve à concentration égale à ce dernier. En quantité cent fois supérieure, il arrive à doubler le signal du potassium. Si l'on étudie l'action de quantités croissantes de sodium sur une solution de potassium, on s'aperçoit que l'absorption de ce dernier augmente, mais d'une façon non linéaire. Ce phénomène d'exaltation n'a lieu qu'à partir d'une certaine concentration en ions sodium, en gros égale à celle du potassium, puis augmente rapidement pour rester ensuite constante quelle que soit la quantité de sodium ajoutée. Bien qu'elle soit moins nette, il existe une action inverse du potassium sur le sodium. Pour remédier à ce type d'interférence, il suffit d'ajouter l'élément perturbateur en quantité suffisante pour que, quelle que soit sa concentration, son effet demeure constant. Si l'on veut doser tous les éléments majeurs sur la même solution : on ajoute au potassium un élément qui ait la même action que le sodium et dont on ne se propose pas le dosage. Le baryum, utilisé pour combattre l'action de l'aluminium, et qui a un potentiel d'ionisation voisin du potassium, semble convenir parfaitement à la concentration de 0,1 %.

d/ Effet Scattering - Certains sels en solution concentrée forment des cristaux dans la flamme qui diffusent la lumière. L'affaiblissement du faisceau qui en résulte risque d'être mis sur le compte de l'absorption, et l'erreur de mesure peut être importante.

Ce phénomène est plus intense dans l'ultra-violet que dans le visible. L'effet Scattering est surtout net pour les sels de magnésium, de calcium, de sodium, de potassium et de fer. Il se manifeste pour des solutions de concentration supérieure ou égale à 1 % en métal. On peut l'éviter en opérant sur des solutions plus diluées ; sinon, il faut essayer de l'évaluer en mesurant la perte de lumière, due à la diffusion, sur une raie voisine de la raie de mesure. Il faut évidemment que cette raie appartienne à un élément inexistant dans la solution.

IV - Les Solvants Organiques - Action sur les "réfractaires"

Exemple de l'aluminium -

Principe. - L'utilisation de l'alcool éthylique m'a permis d'exalter trois fois environ l'absorption des réfractaires ; ceci bien que la viscosité de l'alcool diminue la

quantité de liquide aspiré par unité de temps de 25 % environ par rapport à l'eau.

Les phénomènes physico-chimiques à l'intérieur des flammes sont si complexes que l'on ne peut attribuer avec certitude cet effet d'exaltation à telle ou telle cause ; il doit être le résultat de plusieurs facteurs :

- L'alcool forme des gouttelettes plus fines que l'eau, ce qui a pour effet d'augmenter le rendement de la nébulisation, (5 à 10 % seulement de la solution aqueuse est injecté dans la flamme) d'améliorer le contact flamme - liquide donc le rendement de l'atomisation.

- La combustion de l'alcool augmente la température de la flamme, alors que l'évaporation de l'eau l'abaisse (la dissociation des OH consomme beaucoup d'énergie).

- L'apport de carbone rend la flamme plus réductrice, favorisant la dissociation des molécules réfractaires AlO , bien que pour obtenir la meilleure absorption, il faille augmenter légèrement le débit du comburant par rapport aux solutions aqueuses.

- L'action de l'alcool sur l'aluminium entrave la formation des AlO ?

J'ai essayé les produits classiquement employés pour augmenter la sensibilité des dosages par spectrophotométrie de flamme. Ils sont de deux sortes :

- Ceux agissant sur la flamme : simples solvants : les alcools éthylique et propylique, le chloroforme, le méthyl 4 pentanol 2.

- Ceux agissant sur le métal et qui favorisent l'atomisation : la 8 hydroxyquinoléine (oxine) et le complexon 3 (sel disodique de l'acide éthylène - diamine - tétracétique).

Seul l'alcool isopropylique a donné des résultats comparables à l'alcool éthylique. La 8 hydroxyquinoléine qui avait été utilisée avec la flamme air - acétylène n'a pas amélioré sensiblement l'absorption de l'aluminium.

V - Les Réfractaires - La flamme protoxyde d'azote - acétylène : exemple de l'aluminium.

Certains éléments comme Al - Si - Ti - V - W forment des oxydes réfractaires dans la flamme. Ces oxydes naissent au détriment de la population d'atomes avec l'oxygène disponible dans la flamme limitant l'absorption au point de la rendre quasi inexistante dans la combustion air - acétylène. Dans le cas de l'aluminium

pour obtenir des atomes de Al et combattre la formation des AlO (forme sous laquelle Al_2O_3 se volatilise). On peut agir de deux façons :

- Augmenter la température de la flamme, de manière à disposer d'une énergie au moins égale à 6 eV : potentiel de dissociation des AlO.

- Rendre la flamme réductrice et déplacer l'équilibre :



vers la gauche en l'enrichissant en carburant ramenant l'oxygène à un pourcentage inférieur à 2,5, pourcentage stoechiométrique de la combustion de l'acétylène dans l'oxygène. Mais pour obtenir l'absorption, il faut une flamme à la fois chaude et réductrice, en effet :

- Il n'y a pas d'absorption dans la flamme oxygène - cyanogène qui, pourtant, fait plus de 4500° , mais qui n'est pas réductrice, ni dans la flamme air - acétylène, même si elle est riche en carbone, car elle n'est pas suffisamment énergétique (2300° env.). Par contre, la flamme oxyacétylénique (3000° env.) légèrement éclairante, convient parfaitement. On peut également rendre la flamme réductrice en utilisant un solvant organique (apport de carbone) mais le phénomène est plus complexe car le solvant organique a plusieurs actions (voir chap. action des solvants organiques). L'adjonction de certains métaux exalte également l'absorption (chap. ionisation).

Si des résultats ont été obtenus avec le mélange oxyacétylénique, les dangers d'une telle flamme (la vitesse de combustion du mélange $\text{O}_2 - \text{C}_2\text{H}_2$ risque d'entraîner des retours de flamme), et l'étude d'un meilleur rendement ont orienté la recherche vers le mélange $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$. Plus récemment, la mise au point d'un brûleur à protoxyde d'azote $\text{N}_2\text{O} - \text{acétylène}$ a fait faire des progrès très sensibles à l'analyse des réfractaires. Ce mélange donne une flamme presque aussi chaude que le mélange précédent, il est d'un emploi plus souple et permet d'obtenir des sensibilités d'analyse plus grandes à cause de sa vitesse de combustion plus basse. Il a permis d'étendre la spectrophotométrie d'absorption atomique au dosage de tous les éléments dans la mesure où l'on peut en réaliser les lampes et où leurs raies d'absorption ne sont pas trop éloignées dans le spectre ultra-violet. Un réfractaire comme l'aluminium peut ainsi être aussi bien dosé que la plupart des métaux facilement atomisables.

On peut utiliser également la flamme protoxyde d'azote - acétylène pour combattre certains effets de matrice, par exemple de l'aluminium sur les alcalino-terreux.

Sa haute température, sa corrosion, sa toxicité la rendent néanmoins d'un emploi plus délicat que la flamme air - acétylène. Elle nécessite un appareil à hautes performances, bien isolé thermiquement de la flamme. Dans le cas du Perkin Elmer, il est indispensable d'avoir le capot de protection des miroirs qui équipe maintenant tous les appareils afin de les protéger des éventuelles projections et des gaz corrosifs. Ce capot améliore également l'isolement thermique du système optique. Il est équipé de fenêtres en quartz permettant la diffusion des U. V. jusque vers 2000 Å. Il doit être fixé de façon étanche et purgé de temps à autre. Il faut également prévoir une ventilation dont l'installation pose quelques problèmes : la colonne d'aspiration et le moteur doivent résister à la chaleur et à la corrosion. Il est recommandé d'installer une tuyauterie en fibro-ciment avec un cône de préférence en acier inoxydable juste au-dessus de la flamme ; sur le toit et dans l'axe de la colonne, un moteur à palettes en téflon ou acier inoxydable.

Le détendeur du protoxyde d'azote se givre rapidement, obstruant le passage des gaz et dérégulant le débit. La solution généralement adoptée est un petit radiateur soufflant, mais un petit filet à résistances chauffantes convient également très bien.

Pour éviter la surchauffe qui tend à former du graphite sur les lèvres du brûleur protoxyde d'azote - acétylène, on réduit la longueur de la fente et par suite, celle de la flamme au moyen de petites cales ; ce faisant, on ne perd que très peu en absorption de lumière si le faisceau de la lampe est bien focalisé.

J'ai tenu également à essayer le système de refroidissement par courant d'eau préconisé par R. Neybon et B. Reycoquais*.

Ce dispositif, plutôt prévu pour éviter l'accumulation de sel sur les lèvres du brûleur lorsque l'on évapore des solutions salines concentrées, retarde la formation du graphite et surtout rend possible la manipulation du brûleur aussitôt la flamme

* Atomic Absorption Newsletter vol. 6, n° 4 - juillet - août 1967, p. 92.

éteinte. Il permet en même temps d'atténuer l'élévation thermique de la partie optique de l'appareil bien que cette dernière soit protégée par des plaques d'amiante sur les nouveaux modèles.

Sur les nouveaux 303, on peut faire adapter un dispositif de miroirs permettant de travailler, le brûleur étant sorti de son logement.

VI - Les Alcalins - La Flamme air - butane.

La flamme air - acétylène est d'un emploi quasi universel en absorption atomique, elle permet le dosage de tous les éléments sauf les réfractaires. Cependant, cette flamme air - acétylène n'est pas exempte d'un certain nombre de défauts, particulièrement pour le dosage des "alcalins". Elle est trop énergétique pour ces métaux à potentiel d'ionisation très bas ; bon nombre d'atomes sont perdus pour l'absorption, parce que excités ou ionisés, ce qui diminue d'autant la sensibilité et la qualité du dosage. Un autre inconvénient de cette flamme est son "bruit" : elle émet beaucoup dans le spectre visible, ce qui est très gênant pour le dosage des alcalins qui ont leurs raies utilisables précisément à ces longueurs d'onde. On doit donc, pour avoir un rapport signal sur bruit de flamme correct, utiliser des lampes très lumineuses : des lampes à décharge qui présentent par ailleurs de gros défauts. Les lampes à cathode creuse s'étant beaucoup améliorées, sont maintenant utilisables même sur un appareil à double faisceau pour lequel l'énergie requise pour la lampe doit être plus grande par suite des pertes de lumière sur les différents miroirs.

Malheureusement, il n'existe pas encore de lampes à cathode creuse pour tous les alcalins. Bien que non préconisée par les constructeurs d'appareils, une ventilation paraît recommandable, la combustion de l'acétylène dans l'air dans les conditions d'utilisation de la flamme dégage, non pas du gaz carbonique, mais de l'oxyde de carbone. L'acétylène en solution dans l'acétone, entraîne parfois son solvant jusque dans la flamme, ce qui perturbe le dosage de beaucoup d'éléments : les réfractaires, le molybdène. Les tubes d'acétylène, même de grand modèle, durent peu, leur manutention et leur stockage ne se font pas sans quelques difficultés.

Tous ces inconvénients, notamment pour l'analyse des alcalins, m'ont incité à envisager un autre combustible. Le butane, non utilisé jusqu'alors semble-t-il, d'un emploi si pratique pour la spectrophotométrie d'émission, méritait d'être essayé.

Il fallait un couronnement de brûleur à fente plus large que pour l'acétylène. Le "Boling", bien que non prévu pour ce gaz, a été essayé. Il m'a fallu de nombreux tâtonnements pour obtenir une flamme, suffisamment bleue, suffisamment énergétique avec un dard pointu et qui ne se décolle pas du brûleur. Pour un certain réglage du butane et de l'air, on obtient un festonnement de la flamme sur le boling, elle est courte et se colore vivement lorsqu'on aspire une solution de lithium ou de baryum par exemple. C'est lorsqu'elle a cette forme qu'également, elle absorbe le mieux. Le signal d'absorption qu'elle procure pour les alcalins est intense et stable. J'ai fait des essais de reproductibilité de ce signal qui se sont montrés parfaitement satisfaisants, bien supérieurs même à ceux que l'on obtient avec la combustion de l'acétylène. Le couronnement boling s'est révélé préférable, pour le butane, au couronnement spécialement prévu pour le propane.

Une étude systématique des interférences a été faite. Pour les alcalins, le potassium notamment, la flamme air - butane engendre moins d'interférences, elle est d'un emploi beaucoup plus souple, plus facile à régler et absolument sans danger ; comme elle est courte et dégage peu de chaleur, il n'est plus nécessaire de prévoir un écran entre la flamme et l'opérateur. La combustion du butane dans l'air dégage du CO_2 et non du CO , il est inutile d'installer une ventilation. Le butane, même celui de qualité commerciale, ne semble pas renfermer d'éléments gênants pour le dosage de la plupart des métaux. Enfin, la flamme est peu lumineuse et permet d'utiliser même les lampes faibles. Le rapport signal sur bruit de flamme restant toujours bon.

Je l'ai essayée pour des métaux à potentiel d'ionisation plus élevé comme le fer, le magnésium, puisqu'il s'agit non d'exciter mais d'atomiser. Elle s'est révélée un peu inférieure à la flamme air - acétylène, mais d'un emploi tellement plus agréable qu'elle peut lui être préférée.

a) - Etude des interférences en flamme air - butane - Comparaison avec la flamme air - acétylène.

J'ai réalisé cette étude dans l'optique du dosage des roches, sur les éléments majeurs et en fonction des plus grands écarts de concentration que ces éléments peuvent

INTERFERENCES

P. 1

sur une solution de SODIUM à 1 µg/ml

	1 g/ml de Na	Na + 20 Al	Na + 10 Fe	Na + 10 Mg	Na + 10 K	Na + 4 Ca	Na + 0,1% Ba	Na + Al + Fe Mg + K + Ca	Na + Al + Fe + Mg K + Ca + 0,1% Ba
Air_ Acétylène	41	41	41	41	43,5	41,5	43,5	43,5	43,5
Air_ Butane	46,5	45,5	45,5	46	47	47	47,5	47,5	47,5

sur une solution de POTASSIUM à 2 µg/ml

	2 g/ml de K	K + 25 Al	K + 10 Fe	K + 10 Mg	K + 10 Na	K + 4 Ca	K + 0,1% Ba	K + Al + Fe Mg + Na + Ca	K + Al + Fe + Mg Na + Ca + 0,1% Ba
Air_ Acétylène	23,5	23,5	22,5	23,5	24	22,5	28	31,5	28
Air_ Butane	43,5	41,5	42,5	42,5	43	42,5	41,5	43,5	41,5

sur une solution de MAGNESIUM à 0,5 µg/ml

	0,5 g/ml Mg	Mg + 25 Al	Mg + 20 Fe	Mg + 10 K	Mg + 10 Na	Mg + 4 Ca	Mg + 0,1% Ba	Mg + Al + Fe K + Na + Ca	Mg + Al + Fe + K Na + Ca + 0,1% Ba
Air_ Acétylène	44	44	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5	45,5	44
Air_ Butane	41	38	41	39,5	41	44	41	18,5	41

INTERFERENCES

sur une solution de FER à 4 µg/ml

	4 g/ml Fe	Fe + 25 Al	Fe + 20 Mg	Fe + 20 K	Fe + 20 Na	Fe + 10 Ca	Fe + 0,1% Ba	Fe + Al + Mg K + Na + Ca	Fe + Al + Mg + K Na + Ca + 0,1% Ba
Air-Acétylène	16	17	14,5	18	17	16,5	17	17	17
Air - Butane	14	14	14	15	15	14,5	13,5	14,5	13,5

sur une solution de CALCIUM à 1 µg/ml

	1 g/ml Ca	Ca + 25 Al	Ca + 10 Fe	Ca + 10 Mg	Ca + 10 K	Ca + 10 Na	Ca + 0,1% Ba	Ca + Al + Fe Mg + K + Na	Ca + Al + Fe + Mg K + Na + 0,1% Ba
Air-Acétylène	18	8,5	17	18	18	18	17	5	17
Air-Butane	14	3,5	14	12,5	14	14	12,5	2,5	4
Protoxyde d'azote-Acétylène	9,5	9,5	9	9	9,5	9,5	15	11,5	15

ALUMINIUM

SILICIUM

pas d'absorption

en

air-acétylène

ni

en

air-butane

présenter les uns par rapport aux autres. L'action des métaux, un par un, sur chaque dosage, puis l'action de tous les métaux réunis, constituant en quelque sorte une roche synthétique, ont été étudiées ; enfin, la façon dont on peut combattre les interférences par adjonction de baryum. Tous les résultats sont portés sur un tableau (planche 1 et 2).

- Interférences sur une solution de sodium à 1 μ g/ml.

La sensibilité du dosage est un peu plus grande en flamme butane qu'en flamme acétylène. On constate de très légères interférences dans les deux cas, complètement combattues par adjonction de baryum à la concentration de 0,1 %. Pour des écarts de concentration plus grands, il faudrait sans doute ajouter davantage de baryum.

- Interférences sur une solution de potassium à 2 μ g/ml.

Le butane permet d'obtenir un signal deux fois plus intense que l'acétylène. Les interférences semblent négligeables dans les deux cas.

- Interférences sur le magnésium - solution à 0,5 μ g/ml.

En flamme butane, il existe un énorme effet inhibiteur sur le magnésium qui se manifeste sur la roche totale et qui n'apparaît pas lorsque les éléments sont ajoutés un à un. Si on les groupe deux à deux, on s'aperçoit que cette action est due à l'association aluminium plus fer ; en présence de ces deux métaux réunis, l'absorption du magnésium tombe de 41 % à 14,5 %. Cette interférence est combattue par la présence d'alcalino-terreux ; complètement avec 0,1 % de Ba et déjà partiellement avec les 4 μ g/ml de Ca présents dans la roche totale (18,5 % d'absorption au lieu de 14,5 %). Cette action du fer et de l'aluminium sur le magnésium peut s'expliquer par la naissance d'un composé moléculaire Mg - Al - Fe ; la présence d'un alcalino-terreux entraverait, en se fixant sur l'aluminium, la formation de ce composé, libérant ainsi le magnésium. Cette molécule, si molécule il y a, ne se forme pas dans la flamme air - acétylène. Cependant, si cette dernière combustion engendre moins d'interférences, elles se corrigent moins bien par l'adjonction de baryum que dans le cas de la flamme air - butane.

- Interférences sur une solution de fer à 4 μ g/ml.

L'acétylène procure un signal un peu plus intense. Les interférences sont équivalentes dans les deux flammes.

- Interférences sur une solution de calcium à 1 g/ml.

Le calcium n'est pas dosable avec le butane, le signal est trop faible et trop fluctuant. De plus, le baryum ne combat plus l'effet inhibiteur de l'aluminium sur le calcium bien que celui-ci soit moins net qu'en flamme acétylène - air.

Le calcium peut se doser avec le mélange protoxyde d'azote - acétylène si l'on possède une lampe assez lumineuse pour combattre l'émission du cyanogène. Pour le dosage de cet élément, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la flamme air - acétylène, en présence de baryum.

- Interférences sur le silicium et l'aluminium.

L'un et l'autre ne peuvent se doser qu'avec la flamme protoxyde d'azote - acétylène. Ils sont indosables avec les mélanges :

air - butane, air - acétylène, protoxyde d'azote - butane.

b) Quelques données théoriques (d'après Mavrodineanu et Boiteux) :

Combustion du butane dans l'air :



. Pourcentage de combustible : 3,2

. Température maximale en degrés Celsius	(	Expérimentale : 1895°
	)	Calculée : 1930°

Combustion de l'acétylène dans l'air :



. Pourcentage de combustible : 9

. Température maximale en degrés Celsius	(	Expérimentale : 2300°
	)	Calculée : 2050°

c) Conclusion :

Des investigations que j'ai effectuées, il ressort que la flamme air - butane par rapport à la flamme acétylène - air est :

- supérieure pour les alcalins (surtout K),
- sensiblement équivalente pour le fer et le magnésium,

- nettement inférieure pour le calcium même s'il n'est pas en présence d'aluminium,
- totalement inefficace pour le silicium, l'aluminium.

Des essais sommaires ont montré qu'elle semblait préférable également pour le plomb, l'argent, le cuivre.

C - MISE EN SOLUTION DE LA ROCHE

Les méthodes d'atomisation des poudres de silicates étant toujours du domaine de la recherche, il faut donc encore les mettre en solution. Pour cela, il existe deux procédés classiques : l'attaque à l'acide fluorhydrique et la fusion aux agents basiques. Le premier est très rapide, n'introduit aucun élément parasite, mais élimine le silicium ; le second amène des alcalins en assez grosse quantité, rendant impossible le dosage de ceux de la roche et provoquant des effets de matrice sur tous les autres éléments ; or, il m'a paru dommage de ne pouvoir profiter au maximum de la rapidité de dosage que permet l'absorption atomique et d'être obligé d'effectuer deux attaques par échantillon.

Lors de l'attaque fluorhydrique, le silicium s'élimine sous forme de produits fluorés de compositions diverses, dont deux prédominent : le tétrafluorosilane SiF_4 et l'acide fluosilicique H_2SiF_6 . Pour résoudre le problème de la mise en solution de la roche et récupérer tous les éléments sur une seule attaque fluorhydrique, il faut pouvoir recueillir ces deux composés dans un solvant, et que le silicium, ainsi solubilisé sous forme fluorée, puisse être atomisé par la flamme. Il faut pouvoir aussi, mais cela ne présente aucun problème, dissoudre le résidu sec de l'attaque fluorhydrique qui contient tous les autres éléments de la roche.

Deux difficultés se présentent :

- Le matériau de l'appareillage d'extraction.

Il doit résister à la corrosion des mélanges nitro-fluorhydrique ou perchloro-fluorhydrique et à la chaleur (puisque'il faut non seulement attaquer les silicates, mais séparer quantitativement la silice), ce qui exclut le verre, les métaux usuels, la plupart des plastiques - seul le téflon répond à ces impératifs ; il est utilisable jusqu'à 300 à 350°, il se travaille bien, il est résistant et semble tout à fait inerte chimiquement.

PRISE D'AIR

TROMPE A VIDE

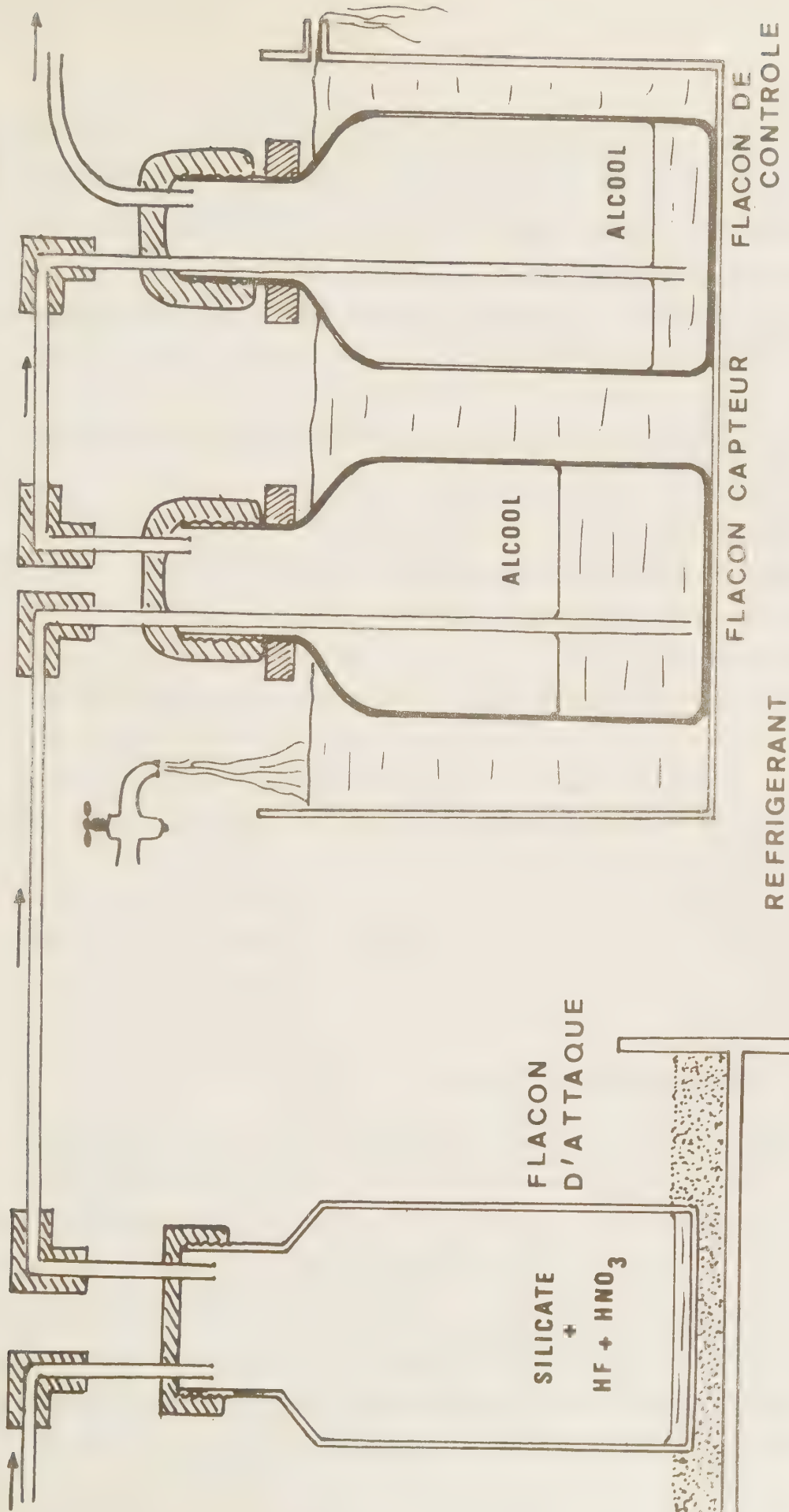


Fig. 4

BAIN DE SABLE

EXTRACTION DU SILICIUM

- Le solvant de la silice.

Il faut un solvant énergique des fluosilicates pour que la récupération du silicium soit totale, d'autant que l'on doit travailler sous aspiration pour amener à siccité le liquide dans le flacon d'attaque. J'ai essayé de nombreux produits minéraux (bases) et organiques (oxine, chélates, polyalcools) c'est finalement l'alcool éthylique bien réfrigéré qui m'a donné les meilleurs résultats à la fois pour l'extraction et pour le dosage.

I - Schéma de l'appareillage (voir figure 4). L'appareillage que j'ai monté se compose essentiellement de :

- un flacon d'attaque en téflon, avec bouchon étanche, de 250 ml, à fond plat ;
- un flacon de récupération réuni au précédent par un tube en téflon. Le téflon étant rigide, il est nécessaire d'usiner des coudes dans des barres de ce matériau pour faire les raccords à 90° ;
- un flacon de contrôle, afin de s'assurer que la récupération des fluosilicates a été bien complète, c'est-à-dire que toute la silice est restée dans le premier flacon. Ces deux récipients : de récupération et de contrôle, sont placés dans un réfrigérant pour faciliter la retenue des acides fluosiliciques par l'alcool. Ils peuvent être en polyéthylène. Le verre doit être exclu.
- un bain de sable ;
- un réfrigérant - un récipient avec écoulement d'eau ;
- une trompe à eau.

II - Processus de l'extraction de la silice.

200 mg de roche avec quelques gouttes d'acide nitrique ou perchlorique et 10 ml environ d'acide fluorhydrique sont introduits dans le flacon d'attaque fixé sur le bain de sable. On chauffe à 200°, on verse 150 à 200 ml d'alcool à 95° dans le flacon de récupération et une cinquantaine de millilitres dans le flacon de contrôle ; puis on les fixe tous les deux dans le réfrigérant. On les relie à la trompe à vide, on règle le débit d'eau de façon à ce que les bulles se dégagent une à une, à une cadence pas trop accélérée. La récupération totale (siccité dans le ballon d'extraction) demande une dizaine d'heures.

L'attaque terminée, on neutralise à l'ammoniaque le contenu du ballon de récupération afin de fixer tout l'acide fluorhydrique en excès qui a été entraîné avec l'acide fluosilicique. Puis on réacidifie avec de l'acide chlorhydrique à raison de 3 à 4 ml d'acide concentré pour que la silice ne précipite pas. Seul l'ammoniaque permet une bonne solubilisation de la silice. Le fluorure d'ammonium, sel d'acide et de base faible, maintient des ions fluor dans la solution en entravant l'hydrolyse des fluosilicates. Ces solutions ne peuvent être conservées dans du verre. Le distillat neutralisé, puis légèrement réacidifié, est jaugé à 500 ou 1000 ml, suivant les cas, pour être dans les conditions du dosage spectrophotométrique. Si l'on jauge à 1000 ml, il faut rajouter 150 ml d'alcool : ce sont les solutions à 30 % d'alcool les plus favorables à la bonne solubilisation du silicium et, par suite, à l'atomisation dans la flamme.

Des solutions d'extraction de quantité déterminée de silice ont été comparées à des solutions étalons de fluosilicates. Elles ont donné des résultats identiques ou des différences inférieures aux erreurs de dosage.

III - Récupération des métaux.

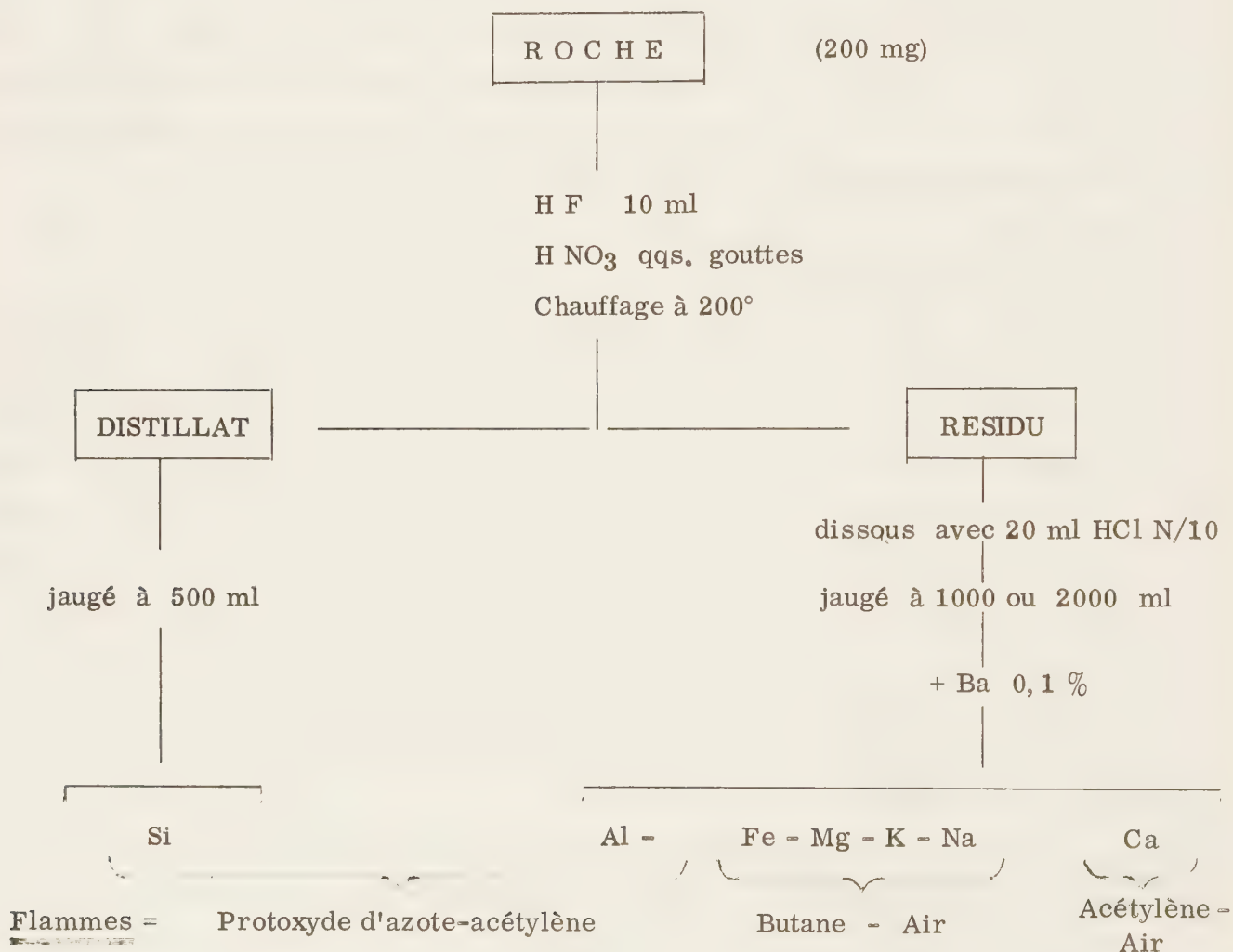
Le résidu solide resté à l'intérieur du flacon d'attaque renferme tous les autres éléments de la roche. On le solubilise à l'acide chlorhydrique. Pour cela, on verse 20 ml environ de HCl N/10. On laisse quelques minutes le flacon sur le bain de sable - on récupère le liquide dans une fiole jaugée, on lui ajoute l'eau de rinçage du flacon et on amène à 1000 ou 2000 ml suivant les cas pour être dans les concentrations dosables de tous les éléments. Il est préférable d'opérer en deux temps : de faire une solution plus concentrée, d'en prélever une aliquote pour le dosage. Il y a deux raisons à cela : les solutions concentrées se conservent mieux, il faudrait de grosses quantités de chlorure de baryum si on l'introduisait dans la solution totale.

IV - Conclusion.

J'ai fait des analyses répétées de la silice du $\backslash$ de Clermont-Fd, puis du G A et du B R étalons de Nancy, elles ont montré que l'erreur relative, faite sur le dosage de la silice, oscille entre 3 et 5 %. Elle est essentiellement imputable à la photométrie, le "bruit" de la flamme protoxyde d'azote - acétylène est très intense dans la région des raies de mesure.

L'analyse spectrophotométrique semble légèrement moins bonne que la gravimétrie tout au moins pour les fortes concentrations ; mais le dosage est très perfectible dans la mesure où l'on peut obtenir des lampes silicium plus lumineuses (intensitrons). Tel qu'il est, ce dosage me semble intéressant parce qu'il s'intègre dans le processus d'analyse de tous les éléments majeurs des silicates bien dosés par absorption atomique ; il permet de faire l'analyse complète des roches, éléments majeurs comme oligoéléments, à partir d'une seule attaque avec, comme seul matériel : du téflon, un bain de sable et une trompe à eau.

V - Schéma du processus analytique.



D - PROCESSUS ANALYTIQUE

I - Introduction

La qualité des résultats obtenus en absorption atomique, plus sans doute qu'avec toute autre méthode de dosage, est essentiellement tributaire de la qualité de l'appareil, de la minutie de son réglage ainsi que du soin apporté dans la préparation et la mesure des échantillons.

En dehors des réglages, essentiellement électroniques, qui sont du ressort de l'installateur, il reste à l'analyste une grande latitude de manoeuvre, un grand nombre de mises au point à faire, toutes dépendantes les unes des autres.

Ainsi :

- L'intensité du signal dépend : du type de la lampe, de son alimentation, de sa position, de la raie choisie, de la largeur de la fente d'entrée du photomultiplicateur, de sa tension d'alimentation, de la focalisation des miroirs.

- L'injection de la solution dans le brûleur dépend : du réglage de la buse d'aspiration, du diamètre et de la longueur du catheter, du débit du comburant qui provoque l'aspiration de la solution, de la viscosité de cette dernière.

- L'absorption par la flamme dépend : de la forme du brûleur, de son positionnement dans le faisceau lumineux, du solvant dans lequel est introduit l'élément à doser, de la pression et du débit des gaz qui régissent la vitesse, la composition et la température de la flamme.

Avant d'entreprendre toute analyse, deux vérifications doivent être faites :

- En lecture directe sur l'appareil : pour s'assurer que les deux signaux électriques sont bien séparés (bonne concordance de phase entre le vibreur et le miroir rotatif), on procède de la sorte : le potentiomètre d'absorption étant au zéro, on amène l'aiguille du galvanomètre "null" au milieu du cadran ; puis on obstrue complètement le faisceau de mesure (cache sur la fenêtre gauche de l'appareil), l'aiguille dévie à fond sur la gauche ; la phase est bien réglée, si en amenant alors le potentiomètre sur la position 100, elle revient au milieu du cadran. Sinon, il faut agir sur le potentiomètre de la balance (marqué R333 sur la notice de l'appareil) jusqu'à ce que l'on retrouve l'équilibre.

- Avec un enregistreur : pour s'assurer que l'on obtient une réponse linéaire, on met le boîtier d'adaptation de l'enregistreur sur l'expansion X 10. On amène le stylet de l'enregistreur au milieu de l'échelle au moyen du bouton "décaleur d'origine". Il faut que : quelle que soit la position de l'aiguille sur la zone noire du compteur "Energy", le stylet garde la même trajectoire. Sinon, il faut agir sur le potentiomètre à l'arrière du boîtier marqué "diode bias" jusqu'à ce qu'il en soit ainsi (tension de polarisation de la diode 1 N 482 A, pour laquelle elle délivre un signal logarithmique).

Ces vérifications étant faites, voici dans l'ordre chronologique, les différences mises au point qu'il me semble nécessaire d'effectuer :

II - Réglage du Signal Lumineux.

a) - Positionnement de la lampe.

. Latéral et vertical - Elle doit être ajustée jusqu'à ce que l'on ait l'intensité maximale pour les deux faisceaux ce qui est obtenu lorsque les deux aiguilles des galvanomètres "Energy" et "Null" sont au maximum de convergence.

. Horizontal (réglage de la focalisation). - L'étrangement du faisceau doit se faire à la fin du premier tiers de la fente du brûleur.

b) - Alimentation de la lampe.

Il faut alimenter la lampe le moins possible de façon à ne pas élargir la raie d'émission pour ne pas diminuer la sensibilité de dosage, mais suffisamment tout de même pour ne pas avoir : soit à forcer l'amplification, ce qui augmente le bruit de fond, soit à ouvrir les fentes, ce qui risque de rendre la luminosité de la flamme gênante à la limite.

c) - Choix de la raie d'absorption.

- Parmi l'ensemble du spectre : les meilleures raies d'émission n'étant pas forcément les meilleures raies d'absorption, l'intensité lumineuse ne devra pas être un critère de sélection.

- Parmi les raies réversibles : celle qui devra être retenue est celle qui procure la meilleure absorption, tout en étant suffisamment énergétique pour n'avoir pas à être trop amplifiée.

La plupart des éléments ont plusieurs raies réversibles utilisables, malheureusement pour beaucoup de métaux, les meilleures raies sont inaccessibles parce qu'elles sont dans l'ultra-violet trop lointain ($< 2000 \text{ \AA}$) : zone où la flamme, le quartz

densité optique

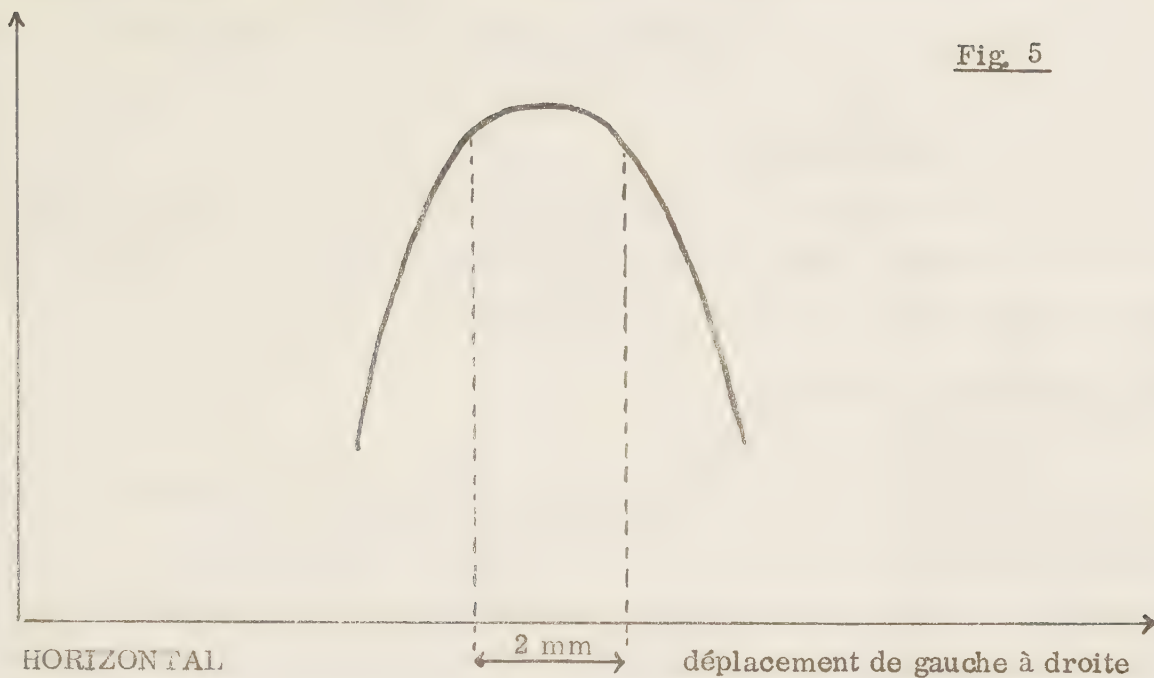


Fig. 5

AXE OPTIQUE

densité optique

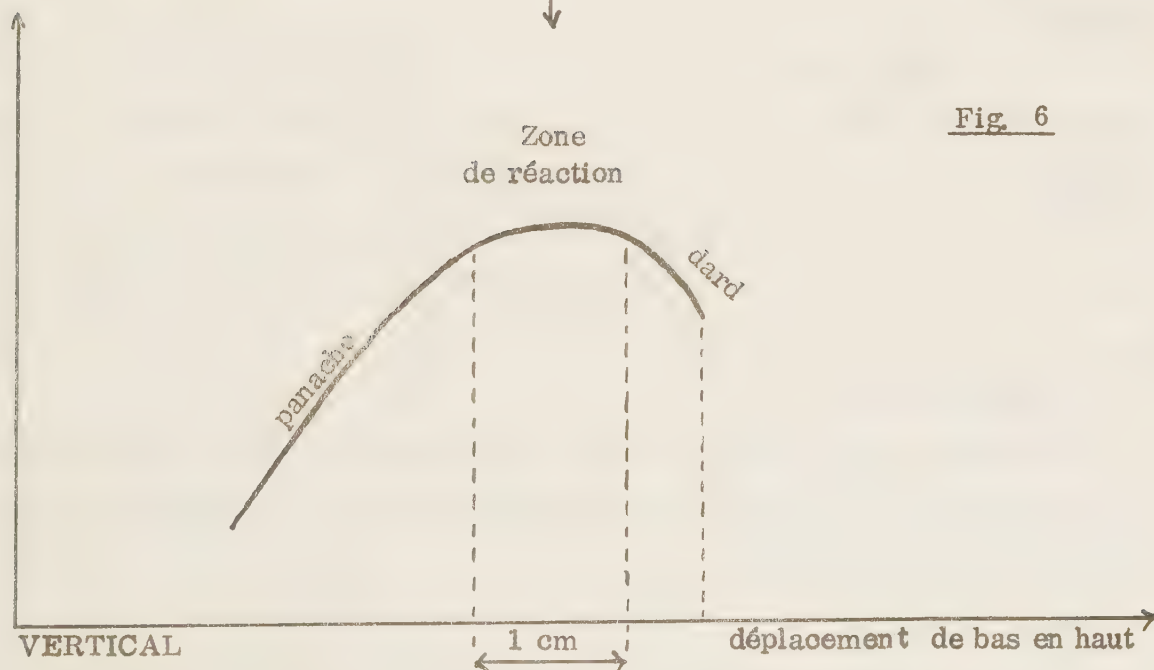


Fig. 6

POSITIONNEMENT DU BRULEUR (par rapport au faisceau lumineux) .

et l'air absorbent. Parfois, mais cela est très rare, on ne peut utiliser la raie retenue parce qu'elle est dans une zone où le spectre est trop riche et par là, difficile à isoler (cas de $\text{Co} - \text{W} - \text{U}$).

d) - Ouverture des fentes.

Suivant la nature de l'élément et la flamme utilisée, on a intérêt à ouvrir les fentes et baisser l'amplification ou l'inverse. Seule une série d'essais préalables peut renseigner sur la meilleure conduite à tenir.

III - Réglage de l'Absorption.

a/ Positionnement du brûleur -

Il doit être rigoureux pour le brûleur protoxyde d'azote - acétylène. Il est moins critique avec le mélange air - acétylène ou air - butane surtout avec le couronnement "Boling" qui a trois fentes et qui procure une flamme plus large. Le positionnement est évidemment d'autant plus délicat que la flamme a des zones de compositions chimiques différentes plus marquées.

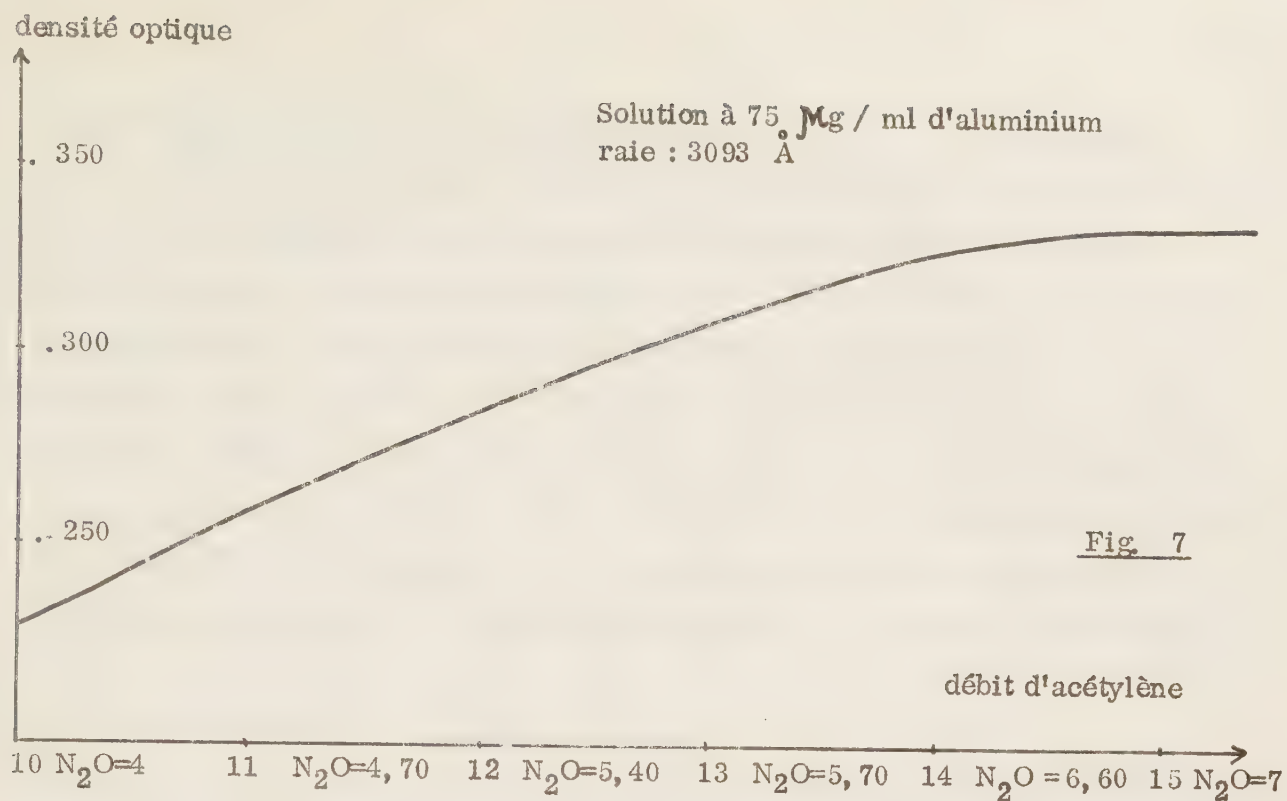
J'ai étudié spécialement pour l'aluminium avec la flamme $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$ l'influence du positionnement du brûleur dans le faisceau lumineux.

- Positionnement horizontal, fig. 5 - L'absorption est maximale au centre de la flamme. La largeur du faisceau lumineux ne permet pas de déceler les différentes enveloppes de celle-ci.

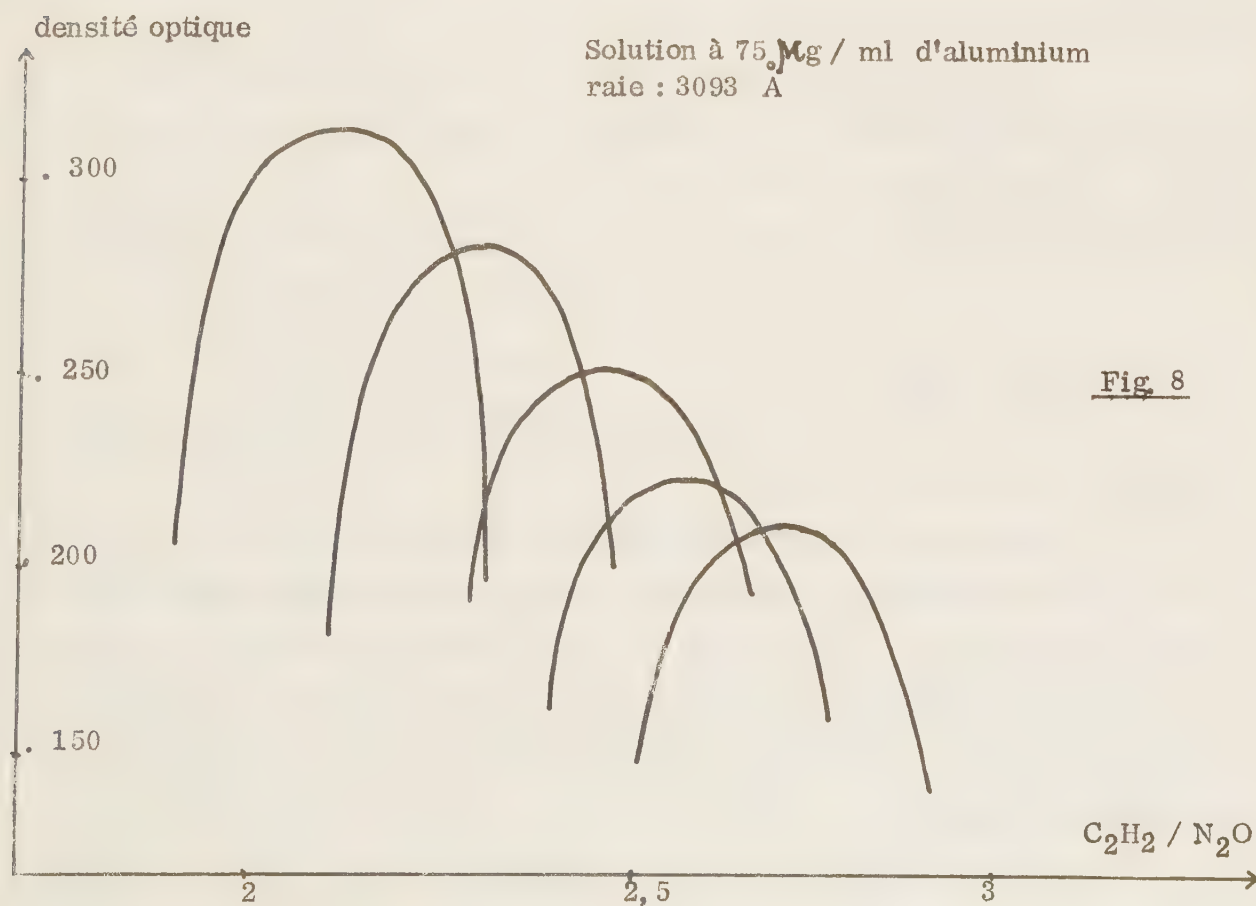
- Positionnement vertical, fig. 6 - En remontant le brûleur, le faisceau traverse successivement le panache puis la zone de réaction de la flamme. L'absorption augmente progressivement jusqu'à devenir maximale dans cette dernière zone où la dissociation en atomes est la plus complète, leur oxydation se faisant surtout dans le panache. La largeur du faisceau ne permet pas de voir si la zone de réaction est homogène.

b/ Réglage des gaz -

Ici aussi le réglage est plus pointu pour les flammes chaudes. J'en ai fait une étude systématique pour l'aluminium et me suis aperçu qu'elle était également valable pour les autres réfractaires.



RECHERCHE DU DEBIT DES GAZ ASSURANT LA MEILLEURE ATOMISATION



- Les débits doivent être réglés avec précision. Ils déterminent, d'une part la quantité de liquide nébulisé, d'autre part la vitesse d'écoulement des gaz.

La quantité de liquide admis augmente l'absorption jusqu'à un certain seuil (saturation de la flamme). Si la vitesse d'écoulement des gaz est trop rapide, l'équilibre thermique au sein de la combustion est moins bien réalisé. Les variations de l'absorption en fonction des débits d'acétylène et de protoxyde d'azote ont été étudiées en recherchant leur meilleur rapport (fig. 7). Aux pressions utilisées, l'absorption augmente jusqu'à 15 (débit de l'acétylène) où elle semble se stabiliser.

- Le rapport combustible/comburant, c'est-à-dire le degré de réduction de la flamme, est très sensible et son réglage très pointu. Il a été étudié en fonction de l'admission d'acétylène (fig. 8). On voit que :

- le rapport C_2H_2/N_2O varie avec le débit de l'acétylène (décalage des sommets des courbes les uns par rapport aux autres). C'est sans doute parce que la lecture sur le débitmètre n'est pas linéaire, et non pas, parce qu'il y a déplacement de la zone de réaction de la flamme par rapport au faisceau. Ce dernier est trop large pour permettre de détecter un déplacement aussi faible.

- le rapport idéal, avec un débit d'acétylène de 15 se situe vers 2,1 :

- > 2,1 - la flamme devient trop éclairante et le rapport signal/bruit de flamme trop faible pour permettre la mesure,
- < 2,1 - la flamme gagne en température, mais elle n'est plus assez réductrice pour permettre la dissociation des oxydes d'aluminium.

c/ Réglage de l'aspiration :

Le liquide est aspiré dans un catheter de 500 μ par la dépression due au passage d'une partie du comburant.

Bien qu'opérant sur des solutions filtrées, la finesse du catheter causait de fréquentes obstructions, elles ont été évitées en fixant à son extrémité une petite crépine. L'aspiration se règle, brûleur allumé, en ajustant la buse et en la bloquant au maximum d'absorption. Elle varie avec la viscosité du liquide, elle est d'environ 3 à 4 ml/min pour les solutions aqueuses et de 2 à 3 ml/mn pour les solutions à 85 % d'alcool éthylique.

IV - Etablissement de la Courbe d'Etalonnage.

La valeur absolue du signal ne pouvant être utilisée, il faut, pour chaque élément et à chaque mesure, établir le coefficient d'absorption en fonction de la concentration. On fait une courbe d'étalonnage avec des étalons de concentration connue. Pour les éléments stables (la plupart), il suffit de l'établir en début de mesure et de repasser de temps en temps un étalon afin de contrôler l'absorption. Pour obtenir une bonne précision avec des métaux plus délicats à analyser, comme l'aluminium et le silicium, il vaut mieux encadrer chaque échantillon par deux étalons de concentration immédiatement inférieure et supérieure. La différence de hauteur des pics en fonction de la différence de concentration permet, par une règle de trois, de calculer la valeur de l'échantillon.

Ce calcul ne peut se faire avec précision que sur des solutions peu concentrées, de façon à se trouver dans la partie rectiligne de la courbe d'absorption, puisque même après conversion en densité optique, il y a une inflexion au delà d'une certaine teneur.

V - Choix du Solvant.

Les solutions alcooliques augmentent la sensibilité (trois fois environ pour les réfractaires) mais sont plus difficiles à conserver ; aussi ne se justifient-elles que pour le dosage des traces, ou pour faciliter la solubilisation de certains corps comme les fluosilicates.

VI - Essais de Reproductibilité.

(Traité dans les problèmes d'analyse).

VII - Interférences.

(Traité dans les problèmes d'analyse).

VIII - Calcul d'erreur.

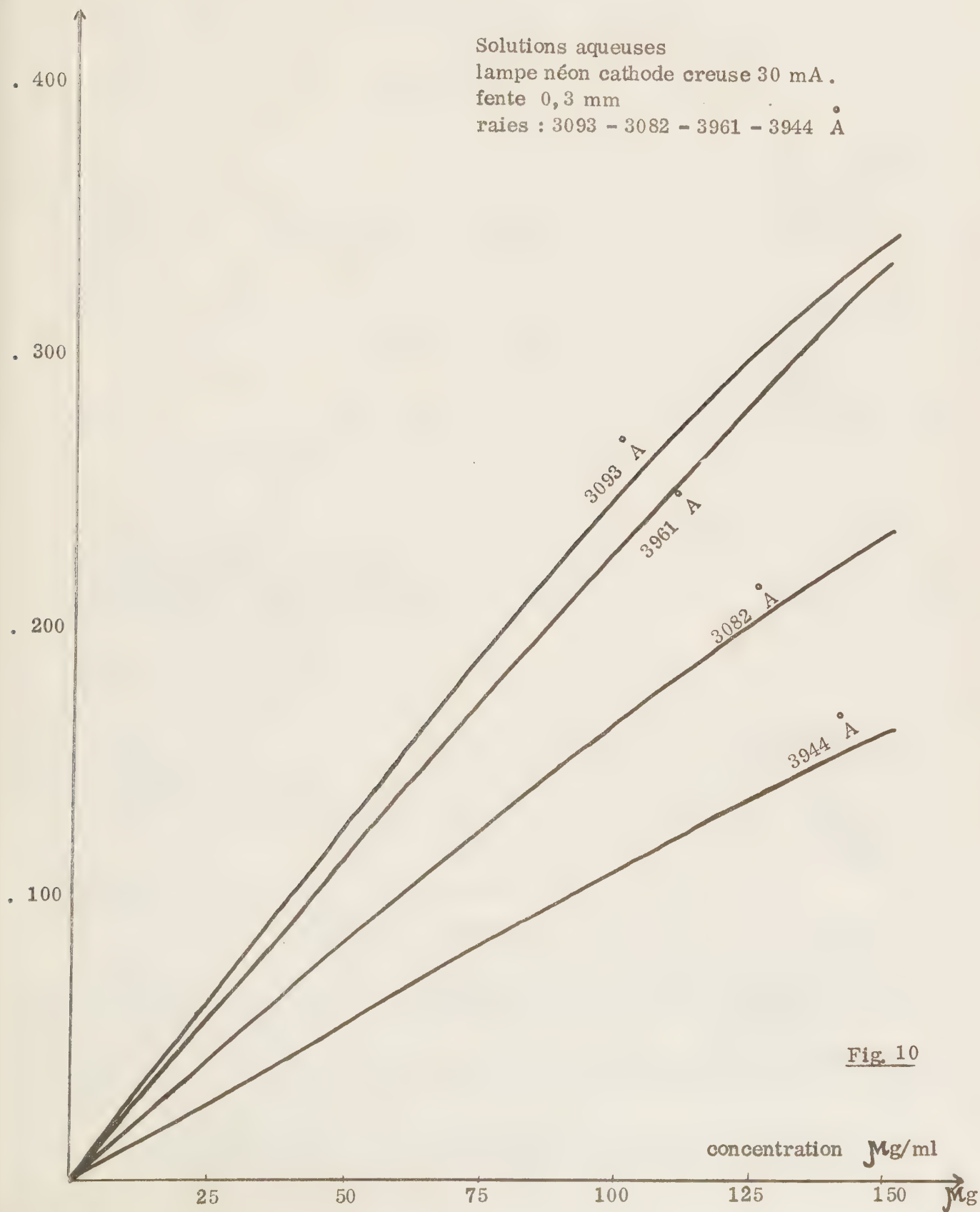
SPECTRE DE LA LAMPE DE L'ALUMINIUM (NEON)



Fig. 9

RAIES D'ABSORPTION DE L'ALUMINIUM

densité optique



E - LES ELEMENTS

I - Flamme protoxyde d'azote = acétylène.

L'ALUMINIUM

Source : Lampe cathode creuse ordinaire.

- Courant : 30 mA.
- Longueur d'onde : 3093 Å - réseau U. V. fente 3 (0,3 mm = bande passante 2 Å)
ou 3961 Å (voir figure 9 et 10).

Atomiseur -

- Couronnement : protoxyde d'azote = acétylène.

- Réglage des gaz :

Acétylène	(	Pression	600 g/cm ²
	)	Débit	15 unités du débitmètre.
Protoxyde d'azote	(	Pression	30 psig = env. 2 kg/cm ²
	)	Débit	flamme stoechiométrique = réglé en fonction du combustible et suivant le solvant à l'absorption maximale, ce qui correspond au maximum de stabilité (voir diagramme) pour 15 acétylène = 6,5 protoxyde.

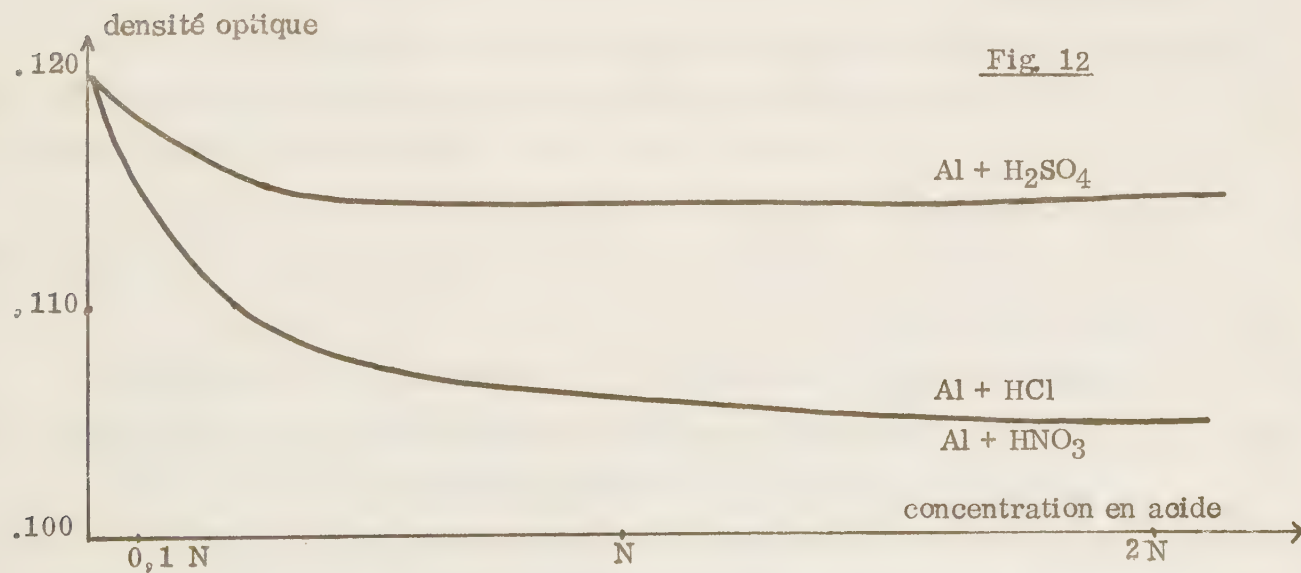
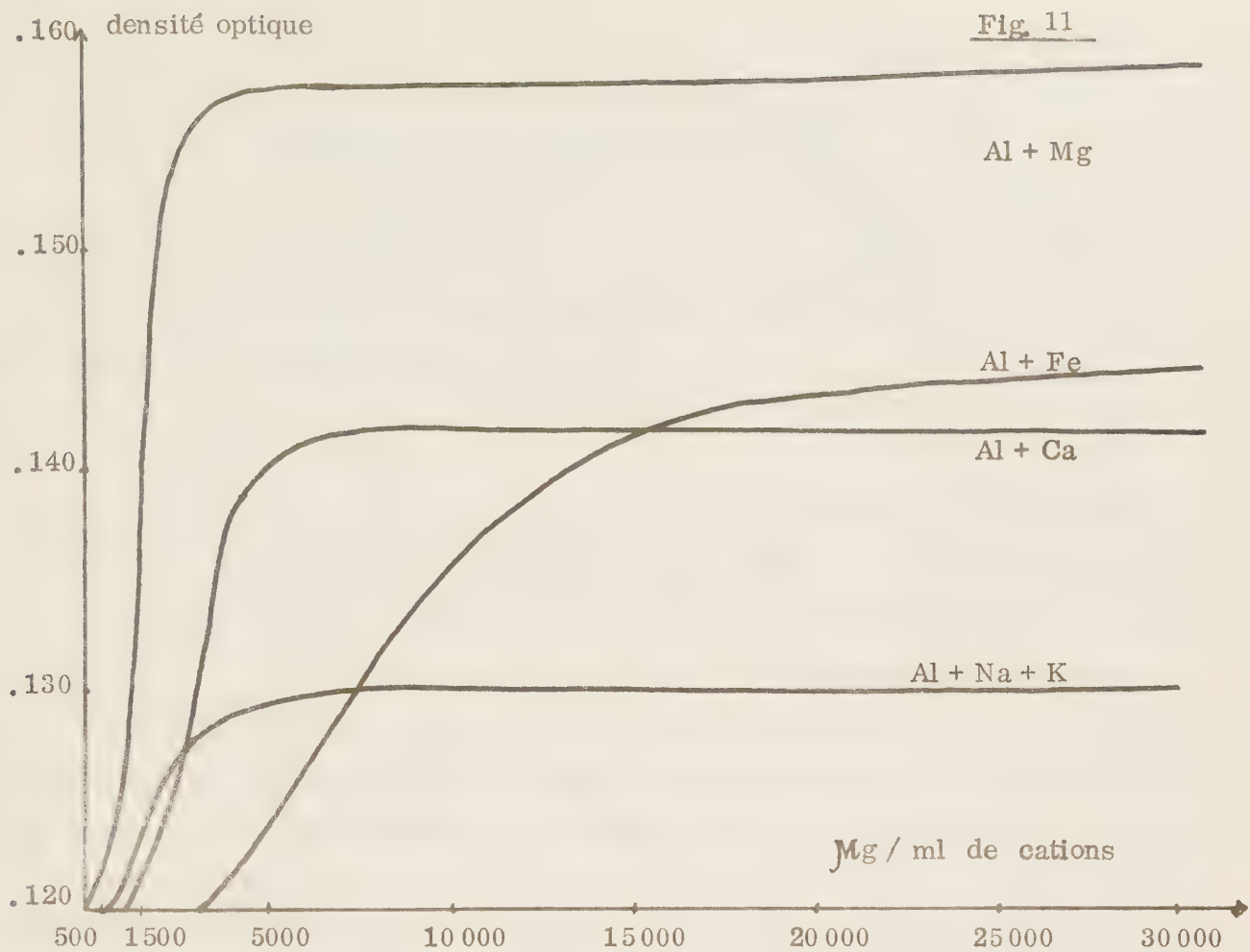
Solutions étalons -

- Solution mère : 500^g g/ml = 1 gramme environ d'aluminium, de pureté 99,99 %
est dissous dans 100 ml de soude à 4 %. On reprend avec 30 ml d'HCl concentré, on
complète au volume avec de l'eau distillée.

On peut également attaquer l'aluminium directement avec HCl ; l'attaque
est moins vive, on la catalyse avec une goutte de mercure.

- Solutions d'étalonnage -

Différents étalonnages ont été effectués en fonction des quantités d'alumine
à doser.



INTERFERENCES - SOLUTIONS AQUEUSES D'ALUMINIUM 50 mg / ml
raie 3093 Å

- Dosage de Al majeur :

Solutions aqueuses de 10 à 250 μ g/ml

Solutions aqueuses de 5 à 30 μ g/ml (expansion X 3).

- Dosage de Al trace :

Solutions alcooliques de 0 à 10 μ g/ml (expansion X 3). La concentration en alcool éthylique est de 85 %. Les solutions moins riches en alcool donnent des signaux moins intenses et moins stables. Les solutions dépassant 90 % d'alcool risquent de provoquer des précipitations salines.

- Sensibilité et limite de détection -

o Sensibilité : 0,75 μ g/ml pour 1 % d'absorption en solution aqueuse.

o Limite de détection : $< 0,05 \mu$ g/ml en solution alcoolique.

- Interférences (fig. 11 et 12) -

Je n'ai étudié que l'interaction des éléments majeurs, puisque c'est de leur seul dosage qu'il s'agit. Le silicium, séparé lors de l'attaque, n'entre pas en ligne de compte. Il était utile de connaître, également, l'influence de la concentration en acides usuels.

- Interférences spectrales. Aucune interférence spectrale ni aucun phénomène parasite, dus soit à l'émission, soit à l'absorption (bandes de OH et CO) de la flamme, que ce soit sur la raie à 3961 Å ou à 3093 Å, n'ont été enregistrés.

- Interférences chimiques - Mg - Fe - Ca - Na + K (figure 11).

Ces interférences n'interviennent que pour d'assez fortes concentrations en regard de celles d'aluminium. Elles peuvent néanmoins être souvent gênantes (surtout Mg), à quoi les attribuer ?

On peut remarquer que les éléments semblent agir de trois façons différentes :

- ceux qui interfèrent peu (Na - K) et ceux qui interfèrent beaucoup (Mg),
- ceux qui agissent déjà à de faibles concentrations (Mg) et ceux qui n'interfèrent qu'à des teneurs beaucoup plus élevées (Fe - Ca),
- ceux dont l'action a un effet de saturation et présente un palier (Mg - Ca - Na + K) et ceux dont l'action est progressive (Fe).

On pourrait penser, phénomène bien connu en émission de flamme, que cela est dû à l'apport d'éléments à plus bas potentiel d'ionisation à l'appui de ceci action plus progressive du fer qui est le moins ionisable. Contre cette idée les éléments qui ont le potentiel le plus bas ($\text{Na} \sim \text{K} \sim \text{Ca}$) sont ceux qui interfèrent le moins.

On constate d'autre part, lors du dosage, que ce sont les éléments qui rendent la flamme la plus lumineuse qui interfèrent le plus (en effet, dans l'ordre : $\text{Mg} \sim \text{Fe} \sim \text{Ca} \sim \text{Na} + \text{K}$).

L'interférence a d'abord été attribuée à un phénomène de diffusion dans la flamme (effet Scattering).

La vérification a été faite pour le magnésium qui est le plus actif, en mesurant l'absorption sur les autres raies de résonance de Al des résultats identiques ont été obtenus. Il n'y a pas non plus d'absorption sur les raies d'un autre élément, voisines de celles de l'aluminium. Il y a donc bien influence du magnésium sur l'absorption de l'aluminium. Peut-être est-ce une action réductrice de Mg pour former MgO aux dépens de AlO ? Mais il est difficile de prévoir le sens de la réaction dans la flamme. Peut-être le magnésium agit-il en augmentant la température du milieu ? ce qui expliquerait son action sur des métaux autres que Al, sur K notamment.

Dans le cas où l'on aurait à doser l'aluminium dans une matrice dix fois plus riche en ces divers éléments, il conviendra de les introduire dans les solutions d'étalonnage. On peut également effectuer le dosage en utilisant la méthode "d'ajouts" : ajouter des quantités déterminées d'une solution étalon à l'échantillon à analyser, tracer la droite d'absorption et mesurer le point où elle recoupe l'axe des abscisses pour obtenir la concentration.

- Le titane pas d'interférences pour des concentrations égales à celles de l'aluminium.

- Les acides (fig. 12) Les acides en quantité notable ont pour effet de diminuer l'absorption des métaux effet net surtout de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique qui en solution deux fois normale, entraînent une erreur de 10 % environ par défaut. L'acide sulfurique a un effet bien moindre.

Cette dépression peut s'expliquer par l'action des anions sur la population d'atomes d'aluminium pour former des molécules.

Ces interférences n'interviennent absolument pas si l'on prend soin de travailler en solutions peu concentrées.

Les dosages ont été faits sur les solutions diluées (5 à 30 % g/ml) en milieu aqueux, en expansion X 3 pour différentes raisons :

- pour avoir un signal très linéaire et pouvoir travailler, non pas sur une courbe d'étalonnage, mais en encadrant l'échantillon avec deux étalons de concentration supérieure et inférieure (voir établissement de la courbe d'étalonnage, page 43).
- pour s'éviter une dilution spéciale pour ce seul élément, les cinq autres (sauf quelquefois le calcium qui exige une solution moins diluée) étant dosables sur la même aliquote.
- les solutions plus diluées permettent d'améliorer un peu la précision du dosage, le bruit de fond même en expansion X 3 restant assez faible.
- elles sont d'un maniement plus agréable, elles donnent un signal plus stable, et encrassent moins le brûleur.

LE SILICIUM

Source : Lampe cathode creuse haute brillance (sans l'alimentation spéciale).

- Courant : 40 mA.
- Longueur d'onde : 2516 Å, réseau U.V., fente 3.

Atomiseur -

- Couronnement : protoxyde d'azote - acétylène.
- Réglage des gaz :

Acétylène	(	Pression	600 g/cm ²
	)	Débit	13 unités du débitmètre
Protoxyde d'azote	(	Pression	30 psig
	)	Débit	7 unités
			(flamme presque éclairante)

Solutions étalons

- Solution mère : 500 $\mu\text{g/ml}$

A froid, dans un flacon étanche, on fait tomber l'acide fluorhydrique goutte à goutte sur la silice jusqu'à solubilisation complète de celle-ci, puis l'alcool jusqu'à ce que les fumées de fluorure de silicium soient dissoutes, on dilue avec de l'eau distillée, on neutralise à l'ammoniaque, puis on ajoute quelques millilitres d'acide chlorhydrique concentré de façon à éviter que la silice ne précipite, on amène au volume.

- Solutions d'étalonnage : de 50 à 300 $\mu\text{g/ml}$.

Sensibilité et limite de détection

- Sensibilité : 1, 2 $\mu\text{g/ml}$ pour 1 % d'absorption

- Limite de détection : 0, 1 $\mu\text{g/ml}$

Interférences

Aucune, puisque le silicium est isolé. Le seul corps qui pourrait être gênant est le chlorure d'ammonium, or il n'interfère pas.

II - Flamme Air - Acétylène.

LE CALCIUM

Source : Lampe cathode creuse bi-élément Ca - Mg. Elle est sans doute la lampe bi-élément la plus intéressante, mais là encore les lampes mono-élément permettent d'obtenir une meilleure sensibilité.

- Courant : 15 mA.

- Longueur d'onde : 4227 $\text{\AA}$, réseau visible, fente 4.

Atomiseur

- Couronnement : boling.

- Réglage des gaz :

Acétylène	(Pression 600 g/cm ²
	) Débit 7 unités du débitmètre
Air	(Pression 30 psig.
	) Débit 7 unités du débitmètre

Solutions étalons -

- Solution mère : 400 g/ml de Ca à partir du carbonate versé dans de l'eau légèrement chlorhydrique puis amenée au volume.

- Solutions d'étalonnage : de 0,5 à 3 g/ml de Ca.

Sensibilité et limite de détection -

- Sensibilité : 0,06 g/ml pour 1 % d'absorption

- Limite de détection : 0,005 g/ml de Ca.

Interférences - (voir planche 2)

La seule interférence nette est celle de l'aluminium ; elle est complètement combattue par l'adjonction de baryum, mais seulement avec la flamme air - acétylène.

Les autres éléments n'interfèrent pas, tout au moins dans les conditions de concentrations relatives des éléments des roches.

L E M A G N E S I U M

Source - Lampe cathode creuse bi-élément Ca-Mg.

- Courant : 15 mA.

- Longueur d'onde : 2852 Å, réseau U.V., fente 5.

Atomiseur -

- Couronnement et réglage des gaz : identiques au calcium.

Solutions étalons -

- Solution mère : 200 g/ml de Mg à partir du nitrate.

- Solutions d'étalonnage : de 0,1 à 0,8 g/ml de Mg.

Sensibilité et limite de détection -

- Sensibilité : 0,01 g/ml de Mg pour 1 % d'absorption.

- Limite de détection : 0,002 g/ml de Mg.

Interférences - (Voir tableau 1)

Aucun élément gênant de façon significative dans les roches.

LE FER

Source - Lampe cathode creuse Intensitron

- Courant : 20 mA.
- Longueur d'onde : 2483 Å, réseau U, V., fente 3.

Atomiseur -

- Couronnement : boling
- Réglage des gaz :

Acétylène	(	Pression	600 g/cm ²
	)	Débit	8 unités du débitmètre
Air	(	Pression	30 psig.
	)	Débit.	8 environ : la flamme doit être légèrement plus bleue que pour le calcium.

Solutions étalons

Solution mère : 400 µg/ml à partir de chlorure ferrique

Solutions d'étalonnage : de 2 à 10 µg/ml de Fe.

Sensibilité et limite de détection

- Sensibilité : 0,25 µg/ml de Fe pour 1 % d'absorption.
- Limite de détection : 0,03 µg/ml de Fe.

Interférences (voir tableau 2)

Seul un léger effet dépressif du magnésium semble devoir être signalé.

III - Flamme Air - Butane

LE POTASSIUM

Source - Lampe à décharge Osram

- Courant : 350 mA.
- Longueur d'onde : 7665 Å, réseau visible, fente 5.

Atomiseur -

- Couronnement : boling.

- Réglage des gaz :

Butane (Pression : celle de la bouteille.
) Débit : 3,5 unités du débitmètre
(

Air (Pression : 40 psig.
) Débit : 7 unités du débitmètre
(

Solutions étalons -

- Solution mère : 400 g/ml de K à partir du chlorure.

- Solutions d'étalonnage : de 0,2 à 2,5 g/ml de K.

Sensibilité et limite de détection -

- Sensibilité : 0,05 g/ml pour 1 % d'absorption.

- Limite de détection : 0,004 g/ml de K.

Interférences (planche 1) -

De légères fluctuations dans l'absorption du potassium dues à la présence des autres éléments mais complètement combattues en milieu à 0,1 % de Ba.

L E S O D I U M

Source - Lampe cathode creuse intensitron.

- Courant : 14 mA.

- Longueur d'onde : 5890 Å, réseau visible, fente 3.

Atomiseur -

- Couronnement et réglage des gaz : identiques au potassium.

Solutions étalons -

- Solution mère : 200 g/ml de Na à partir du chlorure.

- Solutions d'étalonnage : de 0,2 à 0,8 g/ml de Na.

Sensibilité et limite de détection -

- Sensibilité : 0,02 μ g/ml de Na.

- Limite de détection : 0,003 μ g/ml de Na.

Interférences (planche 1) -

Très léger effet d'exaltation des alcalins et des alcalino-terreux qui ne se manifeste plus en milieu tamponné à 0,1 % de Ba.

L E F E R e t L E M A G N E S I U M

Mêmes conditions que les alcalins.

ELEMENT	LAMPE	ALIMENTATION en mA	LONGUEUR D'ONDE en Å	COMPTEUR	RESEAU	FENTE	BRULEUR	MELANGE	PRESSION	DEBIT	SOLUTION	SENSIBIL. µg/ml/1% abs	CONCENTR. OPERATOIRE µg/ml	INTERFER.
Al	cathode creuse	30	2093	309	UV	3	réfractaires	protox. d'alz acétylène	30 psig 600 g/cm ²	15 ≈ 7	aqueuse ou alcoolique	0,75 0,25	5 à 30 (exp) 1 à 10 (exp)	
Si	haute brillance	40	2516	251	UV	3	réfractaires	protox. d'alz acétylène	30 psig 600 g/cm ²	13 ≈ 7	alcoolique	1,2	50 à 300	
Ca	cathode creuse Mg-Ca	15	4227	212	VIS.	4	boling	air acétylène	30 psig 600 g/cm ²	7 7	aqueuse	0,06	0,5 à 3	Al
Mg	cathode creuse Mg-Ca	15	2852	285	UV	5	boling	air acétylène air butane	30 psig 600 g/cm ² 30 psig P. bout.	7 7 7 35	aqueuse	0,01	0,1 à 0,8	
Fe	cathode creuse Intensitron	20	2483	248	UV	3	boling	air acétylène air butane	30 psig 600 g/cm ² 40 psig P. bout.	8 8 7 35	aqueuse	0,25	2 à 10	
K	lampe décharge "osram"	350	7665	383	VIS.	5	boling	air butane	40 psig P. bout.	7 35	aqueuse	0,05	0,2 à 2,5	alcalins
Na	cathode creuse Intensitron	14	5890	295	VIS.	3	boling	air butane	40 psig P. bout.	7 35	aqueuse	0,02	0,2 à 0,8	alcalins

III - CONCLUSIONS

La spectrophotométrie d'absorption atomique est suffisamment complexe et récente pour que rien d'absolu, de codifié, ne puisse être établi tant au point de vue des résultats que des méthodes d'analyse. La qualité du matériel et l'équation personnelle de l'opérateur, son expérience, interviennent beaucoup. Cependant, pour les sensibilités et les limites de détection, il est très rare que l'on s'écarte beaucoup des résultats standards annoncés. Si les chiffres que j'ai cités ici diffèrent quelquefois, c'est parce qu'ils n'ont pas été obtenus dans les mêmes conditions. Les résultats inférieurs à ceux annoncés pour le silicium par exemple, sont dus à l'emploi d'une lampe insuffisamment énergétique. Les résultats supérieurs obtenus pour le potassium sont imputables à la flamme air - butane. Pour ce qui est de la sensibilité et de la limite de détection, elles peuvent être quelquefois sacrifiées dans l'étude des éléments majeurs au profit de la commodité d'analyse.

Le problème est un peu plus complexe pour les interférences qui, d'une fois à l'autre, dans la même solution, peuvent se manifester, sinon d'une manière différente, du moins avec des amplitudes différentes ; en effet, il est impossible de reconstituer dans le temps rigoureusement la même flamme. On remédie facilement à cela en travaillant sur des matrices à peu près semblables pour les échantillons et les étalons.

L'absorption atomique constitue une méthode d'analyse remarquable pour les éléments majeurs des silicates. Son intérêt principal, en dehors de sa rapidité, réside dans le fait qu'elle offre une sensibilité oligoélémentaire pour le dosage d'éléments majeurs dont l'analyse est beaucoup plus aisée que celle des traces. Du fait qu'ils sont en gros dans le même ordre de concentration, ils ne présentent pas d'effets de matrice aussi sévères. Cette grande sensibilité permet d'obtenir des analyses très fines puisque ne se pose plus le problème de reproductibilité. En effet, les échantillons sont comparés entre eux, dans les mêmes conditions opératoires, en même temps qu'avec des étalons pour l'évaluation de leur teneur.

Cette grande sensibilité se révèle également fort intéressante pour l'analyse des minéraux des roches dont l'extraction est souvent longue et fastidieuse, car il faut très peu de matière pour obtenir des concentrations dosables et peu de liquide pour faire la mesure.

Enfin, sur les mêmes solutions d'attaque, on peut également étudier les oligoéléments.

IV - BIBLIOGRAPHIE

- AMOS, M. D. 1963. - Fourth Australian Spectroscopy Conference.
- AMOS, M. D., THOMAS, P. E. 1965. - The Determination of Aluminium in aqueous solutions by atomic absorption spectroscopy, Anal. Chim. Acta 32, p. 139-147.
- ANGINO, E., BILLING G. K. 1967. - Atomic absorption spectrometry in geology. Elsevier Publishing company, Amsterdam, London, New-York.
- BAUDIN M. G., NORMAND J. 1966. - L'absorption atomique et ses applications. Revue du groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques, 1, rue Gaston Boissier, Paris XV - avril, juin p. 186 à 194.
- BERTHELAY J. C. 1966 - Le spectrophotomètre d'absorption atomique 303 Perkin Elmer, Trav. Départ. Geol. et Min. Fac. Sc. Clermont, Série Doc. n° 12.
- BERTHELAY J. C. 1968. - Géochimie II - Dosage d'éléments majeurs dans les roches par spectrophotométrie d'absorption atomique. Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Clermont-Fd. n° 38 - Géologie et Minéralogie Fasc. 17.
- CHAKRABARTI, C. L., LYLES, G. R., DOWLING F. B. 1963. - The determination of aluminium by atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta, 29, p. 489 - 499.
- DOWLING F. B., CHAKRABARTI, C. L., LYLES, G. R. 1963. - Anal. Chim. Acta 28, p. 392.
- KAHN, H. L. 1963. - The model 303 Atomic Absorption Spectrophotometer. Atomic absorption Newsletter (Perkin-Elmer), vol. 2, n° 14, p. 35.
- KAHN, H. L. 1964. - Performance of the recorder readout accessory for the model 303 atomic absorption photometer. Atomic Absorption Newsletter (Perkin Elmer), vol. 3, n° 24, p. 89.
- KEATS, G. H. 1965. - Concentration reading digital voltmeter for atomic absorption spectroscopy. Atomic Absorption Newsletter, vol. 4 p. 319.
- LEGRAND G. LOUVRIER J. VOINOVITCH I. 1967 - Dosage du silicium, aluminium, titane et vanadium par absorption atomique. Revue du groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques. 1. rue Gaston Boissier, Paris XVe, juillet - septembre, p. 154 à 156.

- LOCKYER M. 1967. - Quelques observations sur l'emploi des flammes de protoxyde d'azote - acétylène et de solvants organiques en spectroscopie d'absorption atomique. Revue du groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques, 1 rue Gaston Boissier, PARIS XVe, juillet - sept, p.150 à 153.
- MANNING D.C. 1964. - The determination of aluminium by atomic absorption spectroscopy. Atomic Absorption Newsletter, vol. 3, n° 24, p. 84.
- MANNING D.C. 1965. - A burner for nitrous oxide acetylene flames. Atomic Absorption Newsletter, vol. 4, p. 267.
- MAVRODINEANU, R., BOITEUX H. 1964. - L'analyse spectrale quantitative par la flamme. Masson édit.
- PERKIN-ELMER, 1967-1968. - Atomic Absorption Newsletters.
- PERKIN-ELMER, 1965. - Deuxième séminaire sur l'absorption atomique.
- PERKIN-ELMER, 1966. - Analytical methods for atomic absorption spectroscopy.
- ROBINSON, 1966. - Atomic Absorption Spectroscopy. Marcel Dekker inc. NY.
- SLAVIN W., MANNING D.C. 1963. - Anal. Chim. Acta 35, p. 253.
- SLAVIN W., VENGHIATTIS and MANNING D.C. 1966. - Some recent experience with the nitrous oxide acetylene flame. Atomic Absorption Newsletter - vol. 5, n° 4, p. 84.
- VOINOVITCH I. A., DEBRAS-GUEDON J., LOUVRIER J. 1962. - L'analyse des silicates. Hermann, Paris.
- WILLARD L. L., MERITT J. R., DEAN J. A. 1965. - Méthodes physiques de l'analyse chimique. Dunod, Paris.

DEUXIEME PARTIE

GEOCHIMIE DES ECTINITES DES SERIES METAMORPHIQUES
DU MASSIF CENTRAL FRANCAIS

INTRODUCTION

Une étude géochimique valable ne se conçoit pas sans le plus grand nombre d'analyses possible, ni sans des analyses fines et comparables entre elles. Il est, pour cela, fondamental qu'elles soient faites par la même méthode, dans le même laboratoire et de préférence par le même opérateur.

C'est autant de possibilités qui m'étaient offertes dès que fut terminée la mise au point de l'analyse des silicates par spectrophotométrie d'absorption atomique. En effet, cette méthode est :

- rapide : tous les éléments sont dosés à partir d'une même attaque, sur une même solution, sans qu'aucune séparation ne soit nécessaire ;
 - précise : pour tous les éléments majeurs, y compris l'aluminium qui est ainsi analysé directement et non obtenu par différence sur le poids total du précipité des sesquioxydes comme cela est classiquement le cas.;
 - comparative : on confronte les échantillons directement les uns aux autres.
- En éliminant ainsi toutes les variations qui peuvent être dues à un manque de reproductibilité, on peut déceler des coupures plus fines, la limite de détection de tous les éléments étant très basse.

Aussi m'a-t'on confié la géochimie des éléments majeurs des roches métamorphiques dans le Massif Central français. Pour être complète, l'étude devrait porter sur les faciès pélitiques et gréseux, sur les ectinites et sur les migmatites. Le sujet est très vaste et j'ai dû limiter ce travail aux ectinites, réservant pour plus tard les migmatites, pour l'étude desquelles, il est préférable de connaître d'abord le métamorphisme plus superficiel.

Pour voir l'action du métamorphisme sur la composition chimique des ectinites, il fallait étudier la répartition des éléments zone par zone. Pour cela, tous les termes devaient évidemment appartenir à une même unité lithologique et métamorphique. Le problème était donc de trouver des séries : bien connues pétrographiquement et tectoniquement, dérivant grosso modo de la même sédimentation, et les plus complètes possible. C'est cette dernière condition la plus difficile à remplir, car dans le sud du Massif Central, le front des migmatites remonte jusqu'au sommet des gneiss, et dans

le Nord, les micaschistes supérieurs manquent généralement, ou sont peu caractéristiques. Les Séries de La Moyenne Dordogne (Corrèze - Cantal), de la Sioule (Allier - Puy-de-Dôme) et d'Alleyras (Haute-Loire) répondent assez bien dans l'ensemble aux conditions demandées, bien que, des trois, seule la Moyenne Dordogne renferme des micaschistes supérieurs.

Un autre point, aussi délicat que capital, et qui a orienté mon choix sur ces trois régions, est celui de l'échantillonnage : il faut, avec un minimum de roche, obtenir des prélèvements représentatifs de toute une série ; il est indispensable pour cela d'avoir une bonne connaissance de la géologie du lieu. J'ai pu, pour ces trois séries, être guidé dans mes prélèvements par les gens qui venaient de les étudier.

Il n'a pas été possible de faire des prélèvements statistiques à cause du manque d'affleurements et de l'altération des roches ; ceci surtout pour les micaschistes qui sont masqués par une importante couverture végétale. Seuls des prélèvements systématiques ont pu être effectués. Chaque prélèvement a été fait où il était possible d'obtenir environ dix kilogs de roche fraîche et homogène, semblant représenter le faciès moyen de la série.

Les résultats de l'analyse de chaque prélèvement sont mis en tableau et classés par groupes pétrographiques : micaschistes supérieurs et inférieurs, gneiss supérieurs et inférieurs. Ceci afin d'essayer de mettre en évidence les corrélations entre la composition chimique et la zonéographie. Le chiffre qui figure au bas de chaque colonne est la moyenne de l'élément pour chaque zone.

Le silicium, porté sur les tableaux d'analyse, n'a pas été dosé directement, mais obtenu par soustraction de la somme des autres éléments à la masse analysée. A l'époque où les analyses ont été entreprises, il était impossible de s'équiper techniquement pour son extraction et son dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique. Il m'a semblé peu rentable, sur le moment, de faire une chimie spéciale pour ce seul élément, et par la suite, son analyse mise au point, de recommencer toutes les attaques des roches pour le peu d'informations supplémentaires qu'il pouvait apporter. Il est ainsi évalué avec une précision suffisante puisque, de toutes façons, la silice combinée aux autres éléments, donc la plus intéressante, est indiscernable de la silice totale.

Dans les conclusions, tous les pourcentages des différents éléments constitutifs des roches sont pris en considération. Seule, leur moyenne semble significative, mais il est bon de posséder tous les chiffres afin de voir leur dispersion, l'hétérogénéité des roches, et de calculer les coefficients de corrélation linéaire. Dans le deuxième tableau, la silice a été enlevée et les autres oxydes recalculés de façon à ce que leur total soit égal à 100. On supprime ainsi l'influence de la silice sur la concentration des autres éléments, qui, du fait de sa forte teneur, de la présence de quartz qui dilue en quelque sorte le tout, peut faire apparaître des liaisons factices tout en cachant de réelles. En effet, on pourrait croire que des éléments sont liés parce qu'ils varient d'un échantillon à l'autre de façon concomitante, alors qu'en fait, ils sont plus ou moins abondants en fonction de la quantité de silice contenue dans le prélèvement de la roche. La suppression de la silice dans le calcul entraîne une plus grande homogénéité de la plupart des éléments à l'intérieur de chaque groupe et un déplacement de certaines coupures, notamment dans les teneurs en alumine. Il faut cependant se montrer très circonspect dans l'interprétation des résultats ainsi obtenus, car les chiffres des différents oxydes sont "gonflés" et les liaisons peuvent être exagérées ; de plus, on ne peut éviter de supprimer la silice liée en même temps que celle sous forme de quartz.

SITUATION

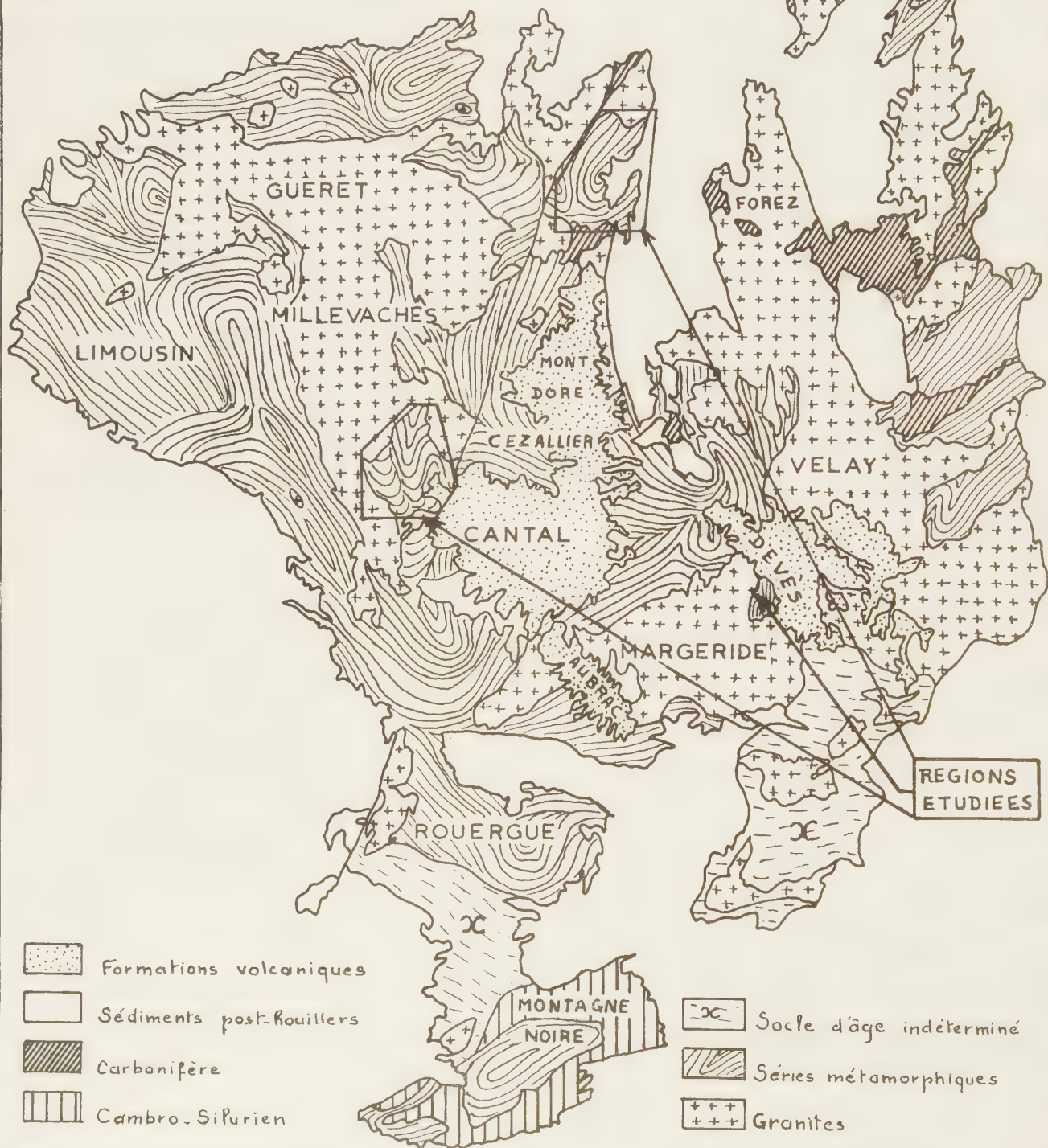
GEOGRAPHIQUE

ET

CONTEXTE

GEOLOGIQUE

MORVAN



LA SERIE DE LA MOYENNE DORDOGNE

INTRODUCTION

La Série de la Moyenne Dordogne se situe à la limite des départements de la Corrèze et du Cantal. Elle est bordée au Nord par les granites d'Ussel et de Meymac, à l'Ouest par ceux d'Egleton et du Millevaches, et du Nord-Est au Sud-Ouest, par le sillon houiller et le volcanisme du Cantal. Elle a été beaucoup étudiée ; tout récemment par P. Tempier (1967) dont les résultats ont été repris dans cette étude géochimique.

C'est une série à zonéographie normale, sans doute polymétamorphique. Les isogrades sont disposés en auréoles grossièrement concentriques allant des micaschistes à chlorite aux migmatites fondamentales à cordiérite. Elle constitue une unité lithologique essentiellement sédimentaire. On trouve deux faciès principaux : un faciès phylliteux dérivant de sédiments pélitiques et un faciès leptynitique d'origine gréseuse ou arkosique. Le faciès leptynitique est concentré dans des bandes grossièrement est-ouest au Sud de la série, mais on le retrouve aussi en intercalations dans le phylliteux. Il existe un mince niveau lithologique repère, à graphite, qui recoupe la zonéographie. Dès le début de cette étude, il s'est avéré qu'il valait mieux s'en tenir au faciès phylliteux et laisser pour la suite le faciès leptynitique, trop hétérogène et donnant des résultats trop dispersés. Ceci semble-t'il pour deux raisons : les sédiments pélitiques originels sont plus homogènes que les sédiments gréseux ; d'autre part, dans le faciès feldspathique, les éléments blancs dominant et il est plus difficile d'apprécier de visu la composition minéralogique de l'échantillon prélevé. Le phylliteux s'est révélé suffisamment homogène pour que l'étude puisse être faite sans pour cela avoir à prélever un nombre considérable d'échantillons.

LE FACIES PHYLLITEUX - (planches p. 71 et 72)

Les quatre groupes d'ectinites semblent chimiquement ne plus former que deux ensembles : le premier comprenant l'ensemble des micaschistes et les gneiss supérieurs, le second les gneiss inférieurs. Ces derniers sont nettement plus siliceux (10 à 11 % de SiO₂ de plus, au détriment de Al - Fe - Mg - K.

Le sodium et le calcium augmentent très progressivement avec la profondeur y compris dans les gneiss inférieurs où, pourtant, tous les autres éléments sont en baisse. Cet enrichissement en ces deux éléments traduit des variations dans les conditions thermodynamiques qui permettent la formation des plagioclases en quantité de plus en plus importante, en même temps qu'ils deviennent plus calciques. Si l'on supprime le silicium, c'est-à-dire si l'on recalcule les six autres éléments de façon à ce que leur somme soit égale à 100, le quatrième groupe de roche se rapproche des trois autres, bien qu'à ce moment là, la soude et la chaux manifestent un brusque accroissement. On constate également que la coupure de l'alumine qui se trouvait entre les gneiss supérieurs et les gneiss inférieurs remonte entre les micaschistes et les gneiss inférieurs. La teneur moyenne des micaschistes est de 57 % de Al_2O_3 , celle des gneiss de 53 % seulement.

Le fer et le magnésium accusent une augmentation assez nette dans les gneiss supérieurs, ce qui, pétrographiquement, devrait correspondre à une passée très biotitique, les micaschistes, plus alumineux, auraient leurs phyllites essentiellement constituées par de la muscovite. C'est effectivement ce qu'il semble ressortir des analyses modales. Ces micaschistes peuvent être qualifiés de roches à muscovite et biotite, et les gneiss de roches à biotite et muscovite. On ne constate aucune augmentation du potassium au niveau des gneiss inférieurs. Cet élément, en légère baisse même, paraît compenser l'augmentation de la soude et de la chaux. Le potassium entrant dans la composition des feldspaths au niveau des gneiss inférieurs semble donc uniquement provenir de la destruction de la muscovite. La silice forme avec l'alumine libérée de la sillimanite puisqu'il n'y a pas, ou très peu, de ferro-magnésiens disponibles.

LE FACIES LEPTYNITIQUE (planche p. 73)

Les quelques résultats obtenus pour ce faciès sont insérés ici afin de montrer grosso modo comment se comportent des séquences plus gréseuses.

Les échantillons analysés ont été prélevés contre ou le plus près possible de l'échantillon phylliteux correspondant. Ils portent les mêmes numéros de prélèvement et sont affectés du signe "prime". Il en est un, le numéro 27, affecté du signe

seconde : il correspond à un faciès encore plus feldspathique que les autres. Cette étude sommaire met en évidence une plus grande hétérogénéité des prélèvements et une plus grande richesse en silice, soude et chaux, au détriment de l'alumine, du fer, du magnésium et de la potasse. Les rapports de l'aluminium sur la somme $Al - Fe - Mg$ $K - Na - Ca$ sont sensiblement équivalents dans les deux faciès.

LES MIGMATITES (planche p. 74)

Dans le but d'étendre ultérieurement l'étude géochimique aux migmatites, j'ai prélevé et analysé en même temps que les ectinites, quelques échantillons de migmatites fondamentales et stratoïdes. Les quelques résultats obtenus montrent que ces roches sont très hétérogènes et qu'il faudra en faire un échantillonnage très complet. Ils sont mis ici uniquement à titre de comparaison sommaire avec les micaschistes et les gneiss.

1) Les anatexites à cordiérite :

Elles constituent avec les migmatites à sillimanite les migmatites fondamentales de la série. Elles diffèrent chimiquement très peu des ectinites. Elles semblent dériver du même matériel sédimentaire, la fusion anatectique n'aurait changé en rien la composition chimique.

2) Les embréchites ocellées :

Ce sont des migmatites stratoïdes situées dans les gneiss à biotite et sillimanite. Elles s'écartent beaucoup chimiquement des roches de la série et doivent avoir une origine toute autre.

LA SERIE DE LA SIOULE

INTRODUCTION

Les résultats des derniers prélèvements n'ayant pratiquement pas changé la valeur des moyennes obtenues pour chaque élément, j'ai considéré que l'échantillonnage était représentatif et envisagé, afin d'établir des comparaisons, l'étude d'une nouvelle série. La série de la Sioule bien connue depuis les travaux de J. Richard (1938) et J. Grolier (1965), semble constituer de par sa situation, sa tectonique, sa lithologie, la série différente nécessaire à cette étude. Elle est située à la limite des départements de l'Allier et du Puy-de-Dôme entre le sillon houiller à l'Ouest et la Limagne à l'Est au niveau de Gannat. Les ectinites sont représentées par les micaschistes à deux micas, des gneiss à deux micas et les gneiss à biotite et sillimanite. L'ordre de superposition zonéographique apparent est inverse. C'est une série essentiellement pélitique. On ne retrouve pas une alternance des deux faciès phylliteux et leptynitique, comme dans la Moyenne Dordogne, mais un faciès généralement moins micacé et injecté de passées feldspathiques. Il existe, dans la série, deux niveaux repères assez rapprochés stratigraphiquement : un banc de calcaire métamorphique et un banc d'amphibolite.

RESULTATS (planches p. 75 et 76)

Schématiquement, la Sioule montre :

- une plus grande richesse en silice dans les gneiss inférieurs ;
- une coupure de l'aluminium entre gneiss supérieurs ($19 \frac{\%}{100}$ d' Al_2O_3) et gneiss inférieurs ($17,5 \frac{\%}{100}$) ; la coupure de ce même aluminium remonte entre les micaschistes et les gneiss si l'on enlève la silice ($58,5 \frac{\%}{100}$ de Al_2O_3 dans les micaschistes, $55 \frac{\%}{100}$ dans les gneiss) ;
- une augmentation très progressive du sodium et du calcium en allant vers la profondeur, ce qui semble entraîner une décroissance légère du potassium ;
- une plus grande concentration en fer et magnésium au niveau des gneiss inférieurs.

COMPARAISON AVEC LA MOYENNE DORDOGNE

A des différences quantitatives près, ce sont les mêmes constatations que celles que l'on peut faire pour la Moyenne Dordogne. Faut-il voir dans l'analogie des variations des éléments, dans ces deux séries, un phénomène général au métamorphisme ? ou bien des métamorphismes sinon semblables, du moins ayant eu des actions analogues ? Les lithologies paraissent un peu différentes, la Sioule doit dériver d'un sédiment moins pélitique, plus gréseux, plus hétérogène. Les résultats de l'analyse d'un prélèvement à l'autre sont plus dispersés. On constate une plus grande abondance des éléments constitutifs des parties quartzo feldspathiques : silice, soude, chaux, au détriment de ceux des phyllites.

Il est à noter également que les gneiss inférieurs sont nettement moins siliceux que ceux de la série précédente.

LA SERIE D'ALLEYRAS

INTRODUCTION

La série d'Alleyras, d'environnement géologique différent des deux précédentes, a été étudiée dans l'espoir qu'un complément d'informations pourrait permettre de lever quelques unes des hypothèses émises à la suite de la comparaison des deux séries précédentes.

Les schistes cristallins d'Alleyras se situent dans le département de la Haute-Loire pour leur presque totalité. Axés sur le cours du Haut Allier, ils sont bordés à l'Ouest et au Sud par le granite de la Margeride et recouverts à l'Est et au Nord par le volcanisme du Devès.

Cette étude géochimique repose sur la pétrographie de S. Lemoine (1967). Quatre zones de métamorphisme sont représentées : les micaschistes à deux micas, les gneiss à deux micas, les gneiss à biotite, sillimanite et cordiérite et les migmatites ocellées.

On retrouve dans cette série, comme dans celle de la Moyenne Dordogne, une séparation du matériel micacé et du matériel quartzo-feldspathique, mais ici, uniquement à l'échelle du banc. C'est aussi, et seulement, le faciès phylliteux qui a été étudié.

COMPARAISON DES TROIS SERIES (planches p. 77 et 78 et diagr. p. 79 à 82)

- Dans leur composition globale, les schistes d'Alleyras sont plus proches de ceux de la Sioule (plus de Si - Na - Ca, donc d'éléments quartzo-feldspathiques) que de ceux de la Moyenne Dordogne (plus de Al - Fe - Mg - K donc d'éléments micacés).

Le faciès phylliteux d'Alleyras bien qu'individualisé au milieu du leptynitique, ne semble pas plus riche en phyllite que celui de la Sioule qui représente, lui, l'ensemble de la série. D'où l'on conclut que la série d'Alleyras, dans sa totalité, est plus gréseuse que la Sioule. L'est-elle plus ou moins que la Moyenne Dordogne ? On ne peut se prononcer car on ignore le pourcentage et la composition du leptynitique dans cette dernière série.

- Dans leur évolution, les schistes d'Alleyras ont un comportement très différent de ceux des deux autres séries. Apparemment, le seul point commun réside dans le fait que la zone la plus siliceuse se situe également au niveau des gneiss inférieurs ; mais le phénomène est bien moins net que dans les autres séries et la coupure du silicium se fait surtout entre les micaschistes et les gneiss.

L'aluminium, au lieu de chuter dans les gneiss inférieurs, le fait au niveau des gneiss supérieurs : il passe de 18 - 19 % de Al_2O_3 dans les micaschistes à 15 - 16 % au-dessous. On ne retrouve plus d'enrichissement progressif en soude et chaux avec le métamorphisme croissant, car c'est essentiellement dans les gneiss supérieurs que ces deux éléments se concentrent. On ne retrouve pas non plus de montée du fer et du magnésium à ce niveau.

Pour expliquer ces phénomènes, on peut envisager un certain nombre d'hypothèses :

- ou bien il y a une discontinuité dans la lithologie ;

- ou bien les gneiss supérieurs ont capté de la soude et de la chaux ayant diffusé des migmatites voisines, une petite quantité de silice les aurait peut être accompagnées. A l'appui de cette hypothèse : les gneiss supérieurs forment une bande étroite, pincée dans les migmatites et leur schistosité est perpendiculaire au front de ces dernières. Il n'a malheureusement pas été possible d'échantillonner dans une zone plus éloignée des migmatites à cause du manque d'affleurements et de l'altération extrême des gneiss à cet endroit ;

- ou bien, il y a eu polymétamorphisme ; les gneiss supérieurs sont une rétro-morphose des gneiss à sillimanite comme le pense S. Lemoine. On constate en effet que les gneiss diffèrent chimiquement très peu des gneiss inférieurs parce qu'ils sont anormalement riches en Si, Na et Ca au détriment de Al. Par rapport aux gneiss supérieurs des autres séries, ils ne manifestent pas non plus la même richesse en Fe et Mg. Leur similitude chimique avec les gneiss inférieurs va de pair avec leur similitude d'aspect : ils renferment de la sillimanite en quantité non négligeable ainsi que de nombreuses passées de quartz.

La dernière hypothèse est la plus vraisemblable. On peut encore, pour tout concilier, supposer que les gneiss supérieurs sont rétro-morphosés, mais que leur position à côté des migmatites a fait qu'ils ont pu s'enrichir en sodium et calcium.

ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE

A la fin des analyses et avant de tirer des conclusions sur les moyennes obtenues pour les éléments dans chaque groupe d'ectinites, j'ai tenu à faire un certain nombre de vérifications pour voir quelle confiance on pouvait accorder à des différences de teneurs souvent très faibles.

J'ai voulu voir si ces différences étaient significatives en regard de la qualité de l'analyse. Pour cela, toutes les solutions d'attaque ont été mélangées, dans chaque groupe, en proportions égales, et les solutions résultantes ont été analysées. Toutes les différences de teneur, même celles inférieures à la première décimale ont été retrouvées pour les six éléments. Cet essai a permis de vérifier à la fois la qualité de l'analyse et la bonne conservation des solutions.

J'ai voulu voir ensuite si les différences que présentaient ces moyennes étaient significatives en regard de l'hétérogénéité des poudres des roches ; tous les broyages des différents prélèvements dans chaque groupe, ont été mélangés en proportions pondérales égales : les poudres résultantes, bien homogénéisées, ont été attaquées puis analysées. Des résultats rigoureusement identiques ont été obtenus, ce qui m'a confirmé que les roches broyées se mélangent parfaitement bien avec un minimum de précautions, et que les attaques fluorhydriques donnent entière satisfaction.

MOYENNE

Ectinites

DORDOGNE

— faciès phylliteux

Roches	N°	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	H ₂ O total
Micaschistes supérieurs	5	58,40	20,40	8,45	2,55	5,55	0,65	traces	3,90
	13	58,10	21,40	8,00	2,55	5,65	0,95	traces	3,65
	14	57,10	23,00	5,45	2,80	6,85	0,55	traces	4,75
	Moyenne	57,83	21,50	7,30	2,50	6,02	0,75	traces	4,10
Micaschistes inférieurs	3	61,10	19,60	6,55	3,10	4,65	0,80	0,10	4,10
	10	56,05	22,05	7,30	3,20	5,20	0,85	0,20	5,15
	12	55,45	22,70	6,35	3,10	5,55	1,30	0,40	5,15
	15	52,45	23,95	8,45	3,20	6,05	0,85	traces	5,05
	33	54,55	23,70	8,10	2,85	6,20	0,85	traces	4,35
	34	69,20	17,15	4,45	1,20	4,90	0,75	traces	2,35
	Moyenne	58,12	21,52	6,87	2,68	5,43	0,90	0,12	4,36
Gneiss supérieurs	6	58,30	21,70	5,95	2,45	7,05	1,05	0,40	3,10
	16	57,40	20,70	8,00	2,95	5,90	1,85	0,40	2,80
	27	55,10	21,55	9,55	3,10	6,75	0,85	traces	3,10
	28	63,35	18,40	7,35	2,95	4,65	0,90	traces	2,40
	29	57,20	21,55	6,40	3,75	5,00	2,85	0,55	2,70
	Moyenne	58,27	20,78	7,45	3,04	5,87	1,50	0,27	2,82
Gneiss inférieurs	7	73,30	12,60	4,20	1,75	3,20	2,35	0,70	1,90
	17	70,40	14,50	4,85	1,80	3,45	2,05	0,50	2,45
	18	69,40	14,50	5,25	2,00	3,85	2,05	0,40	2,55
	19	70,25	14,35	5,25	1,65	3,45	2,00	0,50	2,55
	20	64,25	16,75	6,45	3,00	4,10	1,35	0,30	3,80
	26	66,25	16,15	6,20	2,05	4,25	2,40	0,50	2,20
	Moyenne	68,97	14,81	5,37	2,04	3,72	2,03	0,48	2,58

MOYENNE

DORDOGNE

Ectinites

— faciès phylliteux

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	total
Micaschistes supérieurs	5	54,11	22,41	7,02	14,72	1,72	traces	100
	13	55,16	20,91	6,66	14,77	2,48	traces	"
	14	60,28	14,28	6,02	17,95	1,44	traces	"
	Moyenne	56,51	19,20	6,57	15,81	1,88	traces	"
Micaschistes inférieurs	3	56,32	18,82	8,90	13,36	2,29	0,26	"
	10	56,83	18,81	8,25	13,40	2,19	0,51	"
	12	57,61	16,11	7,86	14,08	3,29	1,01	"
	15	56,35	19,88	7,53	14,23	2,00	traces	"
	33	57,66	19,70	5,47	15,08	2,07	traces	"
	34	60,28	15,64	4,22	17,22	2,63	traces	"
	Moyenne	57,51	18,16	7,04	14,56	2,42	0,30	"
Gneiss supérieurs	6	56,21	15,41	6,34	18,26	2,72	1,03	"
	16	52,01	20,10	7,41	14,82	4,64	1,00	"
	27	51,55	22,84	7,41	16,14	2,03	traces	"
	28	53,72	21,45	8,61	13,57	2,62	traces	"
	29	53,70	15,96	9,35	12,47	7,10	1,37	"
	Moyenne	53,43	19,15	7,82	15,05	3,82	0,68	"
Gneiss inférieurs	7	50,80	16,93	7,05	12,90	9,47	2,82	"
	17	53,40	17,86	6,63	12,70	7,55	1,84	"
	18	51,69	18,71	7,13	13,72	7,30	1,42	"
	19	52,75	19,30	6,06	12,68	7,35	1,84	"
	20	52,42	20,18	9,38	12,83	4,22	0,94	"
	26	51,19	19,65	6,50	13,47	7,60	1,58	"
	Moyenne	52,04	18,77	7,12	13,05	7,25	1,74	"

MOYENNE DORDOGNE

Ectinites — faciès phylliteux — faciès leptynitique

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	SiO ₂ +H ₂ O
Micaschistes supérieurs	31	20,40	2,40	0,90	5,90	0,55	traces	61,85
	31'	13,10	2,20	0,60	1,55	3,70	traces	78,85
Micaschistes inférieurs	34	17,15	4,45	1,20	4,90	0,75	traces	71,55
	34'	8,15	0,75	0,25	2,15	0,70	traces	88,00
	35	28,15	5,50	1,75	7,80	0,60	traces	56,20
	35'	6,80	1,05	0,30	2,00	0,35	traces	89,50
Gneiss supérieurs	28	18,40	7,35	2,95	4,65	0,90	traces	65,75
	28'	11,65	2,50	0,95	4,50	4,10	0,95	78,35
	27	21,55	9,55	3,10	6,75	0,85	traces	58,20
	27"	11,50	2,85	0,75	2,95	4,85	0,25	79,85
Gneiss inférieurs	26	16,15	6,20	2,05	4,25	2,40	0,50	68,45
	26'	11,50	2,60	0,75	2,70	3,30	0,75	78,40

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	total
Micaschistes supérieurs	31	67,66	7,96	2,98	19,56	1,82	traces	100
	31'	61,93	10,40	2,83	7,32	17,49	traces	"
Micaschistes inférieurs	34	60,28	15,64	4,22	17,22	2,63	traces	"
	34'	67,91	6,25	2,08	17,91	5,83	traces	"
	35	64,26	12,55	3,99	17,80	1,36	traces	"
	35'	64,76	10,00	2,85	19,04	3,33	traces	"
Gneiss supérieurs	28	53,72	21,45	8,61	13,57	2,62	traces	"
	28'	53,81	11,55	4,38	6,92	18,94	4,38	"
	27	51,55	22,84	7,41	16,14	2,03	traces	"
	27"	52,07	14,14	3,72	14,64	9,18	1,24	"
Gneiss inférieurs	26	51,19	19,65	6,50	13,47	7,60	1,58	"
	26'	53,24	12,03	3,47	12,50	15,27	3,47	"

MOYENNE

DORDOGNE

Migmatites

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	SiO ₂ +H ₂ O
Anatélite à cordiérite	1	18,75	5,40	1,60	4,35	2,25	0,40	67,25
	24	32,15	8,10	2,30	4,35	4,70	0,20	61,20
	25	13,60	4,30	1,50	3,20	1,65	0,50	75,25
	Moyenne	18,17	5,94	1,80	3,97	1,87	0,37	67,88

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	total
Anatélite à cordiérite	1	57,25	16,48	4,88	13,28	6,87	1,22	100
	24	57,08	20,87	5,92	11,21	4,38	0,51	"
	25	54,94	17,37	6,06	12,92	6,66	2,02	"
	Moyenne	56,42	18,24	5,62	12,47	5,97	1,25	"

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	SiO ₂ +H ₂ O
Embréchite ocellée	9	12,60	2,20	0,20	5,20	2,85	0,35	76,60
	21	14,20	2,40	0,70	4,80	3,00	1,00	73,90
	Moyenne	13,40	2,30	0,45	5,00	2,93	0,68	75,24

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	total
Embréchite ocellée	9	53,84	9,40	0,85	22,22	12,17	1,49	100
	21	54,40	9,19	2,68	18,39	11,49	3,83	"
	Moyenne	54,12	9,30	1,76	20,30	11,83	2,66	"

SIOULE

Ectinites

—

faciès phylliteux

Roches	N°	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	Ca O	H ₂ O total
Micaschistes inférieurs	39	61.95	19.05	6.50	2.40	5.20	1.65	0.35	2.90
	40	64.95	18.00	5.85	2.30	3.85	2.40	0.45	2.20
	50	64.85	19.70	5.10	1.20	5.20	0.25	traces	3.70
	56	58.80	21.80	6.65	2.45	6.00	1.55	0.15	2.60
	57	75.25	14.20	2.85	0.95	3.75	0.75	traces	2.25
	58	66.15	16.45	6.05	2.65	4.40	2.05	0.45	1.80
	59	60.45	21.60	6.50	1.50	4.55	0.85	traces	4.55
	60	64.75	19.95	5.00	1.15	5.05	0.30	traces	3.80
	Moyenne	64.63	18.84	5.56	1.83	4.75	1.23	0.18	2.98
Gneiss supérieurs	36	68.90	16.00	4.85	1.65	3.25	1.80	1.20	2.35
	37	54.30	22.40	8.60	3.80	5.00	1.30	0.15	4.45
	38	70.60	15.35	4.85	1.65	3.45	1.35	0.25	2.50
	41	58.60	21.25	6.95	3.05	5.25	1.90	0.25	2.75
	42	54.50	22.90	8.20	3.35	6.00	1.85	0.25	2.95
	43	64.35	18.00	6.50	2.15	3.70	1.55	0.35	3.40
	44	67.75	15.60	5.20	2.20	3.50	1.85	1.05	2.85
	49	62.45	19.35	6.30	2.60	4.80	2.50	0.60	1.40
	54	53.80	23.25	10.00	3.05	4.60	0.30	traces	5.00
	55	58.65	20.00	8.50	2.90	6.25	1.00	0.35	2.35
	61	72.15	14.55	4.50	1.40	3.65	2.10	0.50	1.15
	Moyenne	62.40	18.95	6.77	2.53	4.50	1.59	0.43	2.83
Gneiss inférieurs	45	69.55	15.60	5.00	1.65	3.40	2.50	0.70	1.60
	46	62.50	17.85	6.65	2.75	3.50	2.65	1.60	2.50
	47	69.30	15.70	4.75	2.15	2.50	3.05	1.10	1.45
	48	61.75	19.90	6.95	2.20	3.30	1.45	0.35	4.10
	51	65.50	17.45	5.80	1.65	4.90	0.95	0.15	3.60
	52	57.20	22.40	7.25	2.65	4.80	1.35	0.35	4.00
	53	71.70	14.95	4.60	1.30	4.25	1.35	0.15	2.30
	Moyenne	65.28	17.69	5.86	2.05	3.80	1.90	0.63	2.79

SIOULE

Ectinites

—

faciès phylliteux

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ca O	total
Micaschistes inférieurs	39	54,19	18,49	6,82	14,79	4,69	0,99	100
	40	54,79	17,80	7,00	11,71	7,30	1,36	"
	50	62,63	16,21	3,81	16,53	0,79	traces	"
	56	56,47	17,22	6,35	15,54	4,01	0,39	"
	57	63,11	12,66	4,22	16,66	3,33	traces	"
	58	51,32	18,87	8,26	13,72	6,39	1,40	"
	59	61,71	18,57	4,28	13,00	2,42	traces	"
	60	63,43	15,90	3,65	16,05	0,95	traces	"
	Moyenne	58,45	16,96	5,54	14,75	3,73	0,50	"
Gneiss supérieurs	36	55,65	16,87	5,74	11,30	6,26	4,17	"
	37	54,30	20,85	9,21	12,12	3,15	0,36	"
	38	57,06	18,02	6,13	12,82	5,01	0,93	"
	41	54,98	17,98	7,89	13,58	4,91	0,65	"
	42	53,81	19,27	7,80	14,10	4,34	0,59	"
	43	55,81	20,15	6,66	11,47	4,80	1,08	"
	44	53,06	17,68	7,48	11,90	6,29	3,57	"
	49	53,52	17,42	7,19	13,27	6,91	1,65	"
	54	56,43	24,27	7,40	11,16	0,73	traces	"
	55	51,28	21,79	7,43	16,02	2,56	0,89	"
	61	54,59	16,85	5,24	13,67	7,86	1,87	"
	Moyenne	54,58	19,19	7,10	12,85	4,80	1,43	"
Gneiss inférieurs	45	54,07	17,35	5,71	11,78	8,66	2,42	"
	46	51,00	19,00	7,85	10,00	7,57	4,57	"
	47	53,67	16,23	7,35	8,54	10,42	3,76	"
	48	58,27	20,35	6,44	9,66	4,24	1,02	"
	51	56,47	18,77	5,33	15,85	3,07	0,48	"
	52	57,73	18,68	6,82	12,37	3,47	0,90	"
	53	56,20	17,29	4,88	15,97	5,07	0,56	"
	Moyenne	55,34	18,23	6,34	12,02	6,07	1,95	"

ALLEYRAS

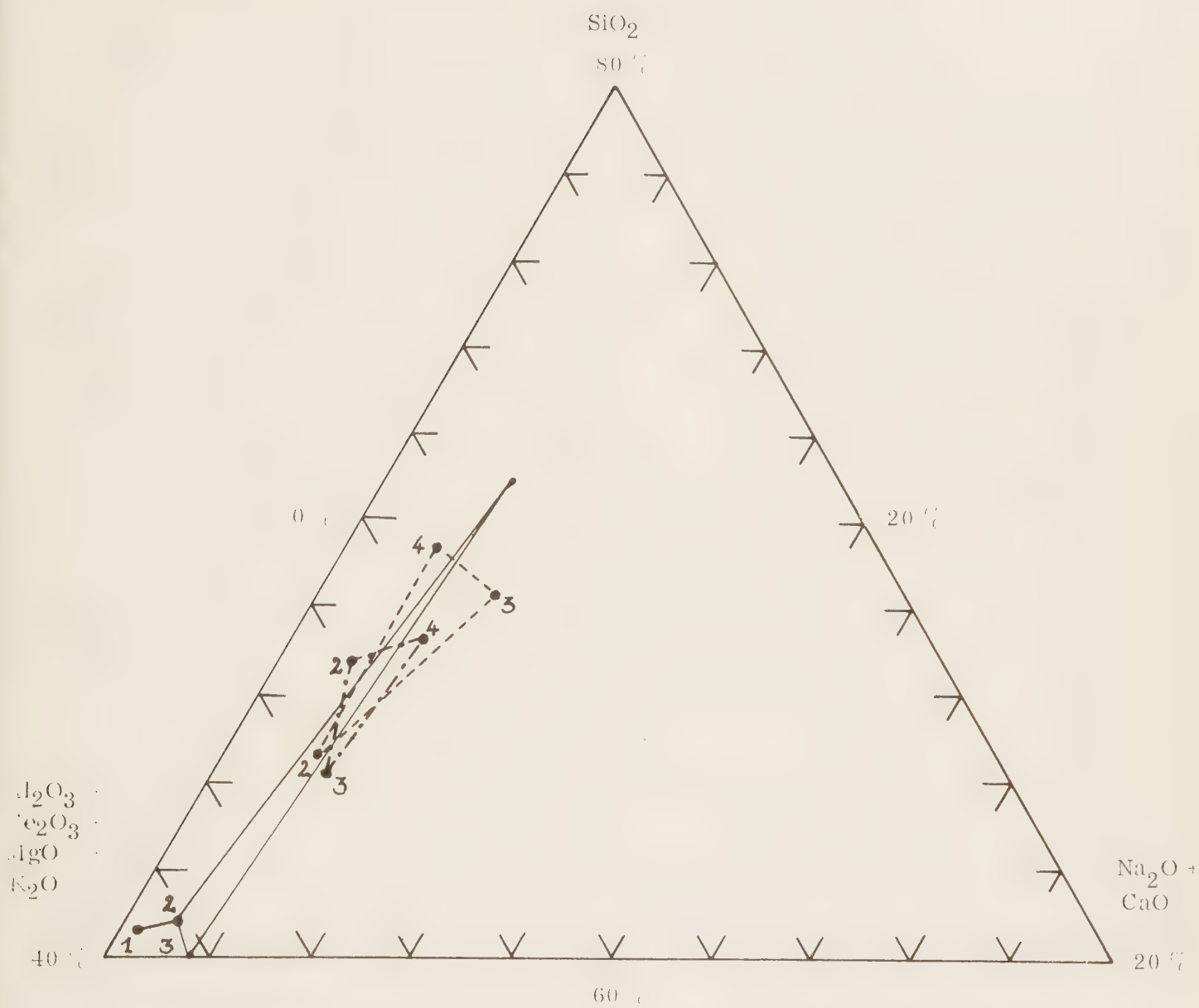
Ectinites — faciès phylliteux

Roches	N°	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ca O	H ₂ O total
Micaschistes inférieurs	81	64.07	18.52	6.76	1.82	4.39	0.49	0.20	3.75
	82	59.79	19.96	8.11	2.32	5.30	1.94	0.28	2.30
	83	52.70	28.85	8.19	3.81	5.90	1.48	0.22	3.85
	84	62.49	18.52	6.48	2.90	4.05	2.21	0.30	3.05
	85	75.08	12.83	3.82	1.82	2.75	1.32	0.23	2.15
	Moyenne	62.82	18.74	6.67	2.53	4.48	1.49	0.25	3.02
Gneiss supérieurs	71	67.81	15.19	5.90	2.07	2.50	3.72	1.36	1.45
	72	62.25	18.08	7.54	2.74	4.29	1.70	0.55	2.85
	73	63.89	16.75	6.76	2.82	2.89	2.91	2.03	1.95
	74	64.66	16.25	6.76	2.82	3.42	1.97	1.17	2.95
	75	74.37	12.81	4.29	1.90	2.75	1.62	0.41	1.85
	Moyenne	66.63	15.80	6.23	2.47	3.17	2.38	1.10	2.21
Gneiss inférieurs	76	73.01	13.46	4.20	1.99	2.99	1.67	0.63	2.05
	77	64.26	16.86	6.76	2.90	4.82	1.05	0.20	3.15
	78	65.71	15.82	5.90	2.82	4.99	1.62	0.29	2.85
	79	64.78	16.78	6.29	2.57	4.70	1.48	0.55	2.85
	80	69.62	14.76	5.25	2.74	3.49	1.07	0.27	2.80
	Moyenne	67.45	15.54	5.70	2.60	4.20	1.38	0.39	2.74

ALLEYRAS

Ectinites — faciès phylliteux

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	total
Micaschistes inférieurs	81	57.55	21.00	5.65	13.64	1.52	0.62	100
	82	52.65	21.39	6.11	13.98	5.11	0.73	"
	83	54.89	18.84	8.76	13.57	3.40	0.50	"
	84	53.74	18.80	8.41	11.75	6.41	0.87	"
	85	56.34	16.77	7.99	12.07	5.79	1.01	"
	Moyenne	55.03	19.36	7.38	13.00	4.44	0.75	"
Gneiss supérieurs	71	49.41	19.19	6.73	8.13	12.10	4.42	"
	72	51.80	21.60	7.85	12.29	4.87	1.57	"
	73	49.03	19.78	8.25	8.46	8.51	5.94	"
	74	50.16	20.87	8.70	10.55	6.08	3.61	"
	75	53.86	18.04	7.98	11.56	6.81	1.72	"
	Moyenne	50.85	19.90	7.90	10.20	7.67	3.45	"
Gneiss inférieurs	76	53.96	16.84	7.97	11.98	6.69	2.52	"
	77	51.73	20.74	8.89	14.78	3.22	0.61	"
	78	50.31	18.76	8.96	15.87	5.15	0.92	"
	79	51.83	19.43	7.93	14.51	4.57	1.69	"
	80	53.51	19.03	9.93	12.65	3.87	0.97	"
	Moyenne	52.27	18.96	8.73	13.96	4.70	1.34	"



1 - Micaschistes supérieurs

2 - Micaschistes inférieurs

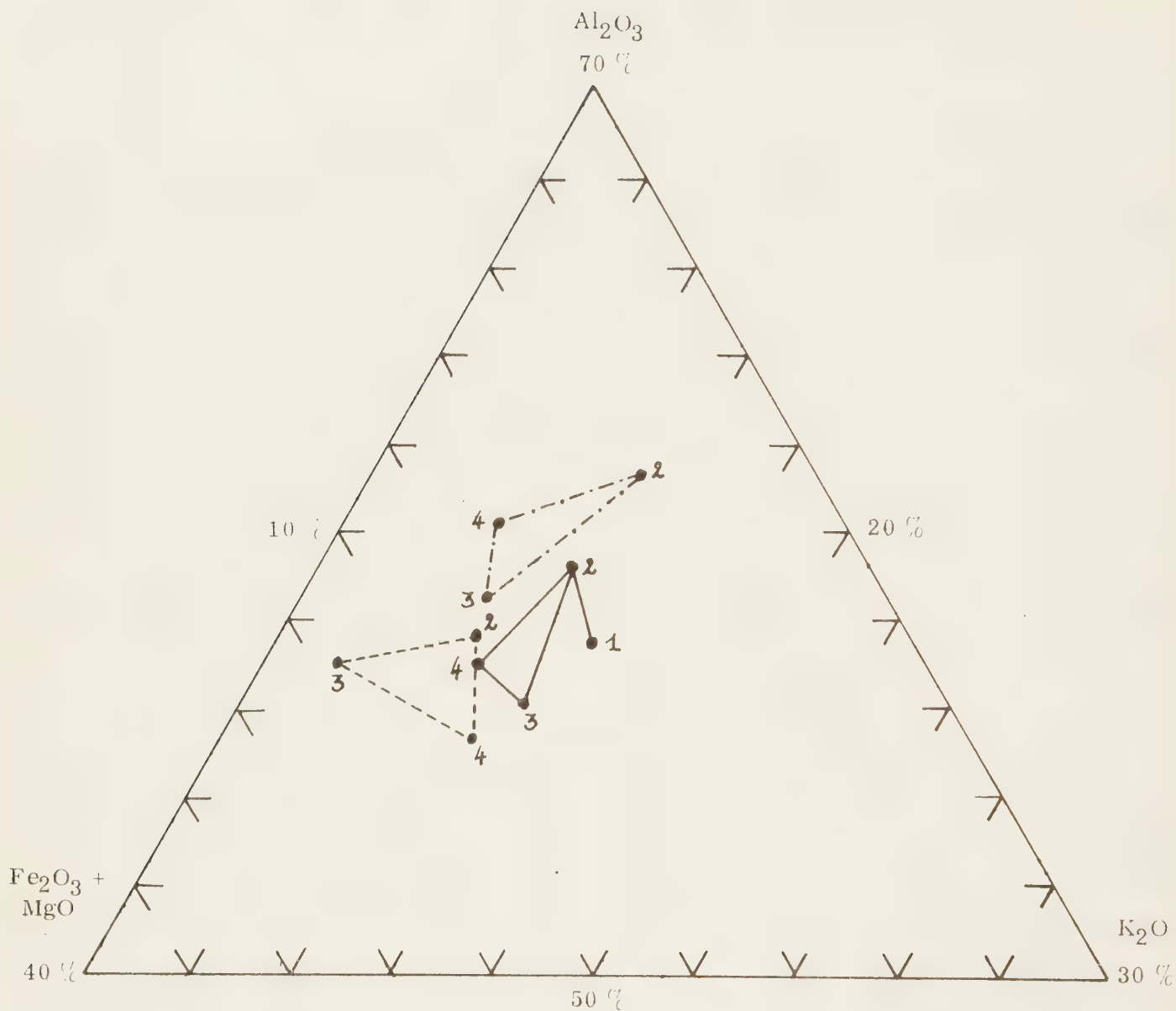
3 - Gneiss supérieurs

4 - Gneiss inférieurs

————— Moyenne Dordogne

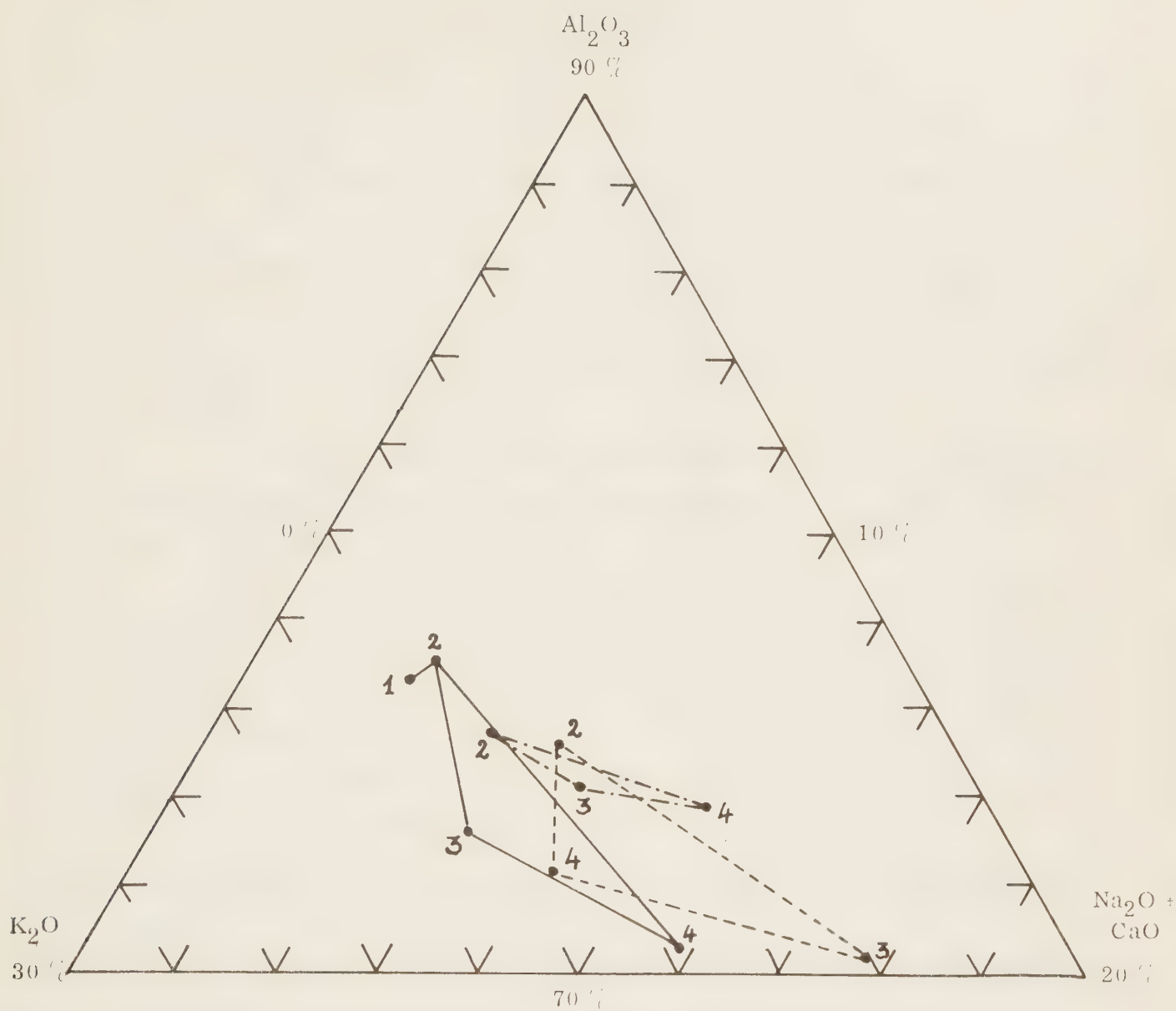
- · - · - Sioule

- - - Alleyras



- 1 - Micaschistes supérieurs
- 2 - Micaschistes inférieurs
- 3 - Gneiss supérieurs
- 4 - Gneiss inférieurs

- Moyenne Dordogne
- . - . - . Sioule
- - - - - Alleyras



1 - Micaschistes supérieurs

2 - Micaschistes inférieurs

3 - Gneiss supérieurs

4 - Gneiss inférieurs

——— Moyenne Dordogne

- - - - - Sioule

- - - - - Alleyras



- 1 - Micaschistes supérieurs
- 2 - Micaschistes inférieurs
- 3 - Gneiss supérieurs
- 4 - Gneiss inférieurs

- Moyenne Dordogne
- · - · - Sioule
- - - Alleyras

ANALYSE DE MINERAUX EXTRAITS DE LA SERIE DE LA SIOULE

INTRODUCTION

J'ai analysé les minéraux cardinaux extraits de quelques roches étudiées dans la série de la Sioule avec pour objectifs de rechercher :

- Si les écarts de composition chimique, que les roches d'une même série présentent entre elles, se manifestent, à un degré quelconque à l'échelle de leurs minéraux. Pour cela, ce sont les prélèvements les plus différents entre eux qui ont été pris pour l'extraction.

- Si un minéral stable des micaschistes aux gneiss inférieurs, comme la biotite, change de composition avec le degré du métamorphisme. Pour cela, il a été pris trois roches dans chaque zone.

- Si l'on peut retrouver d'après l'analyse des minéraux entrant en jeu, les coefficients de la réaction de Harker, et voir s'il y a toposchimisme, apport ou départ d'éléments lorsque l'on passe des zones à muscovite aux zones à sillimanite et feldspaths potassiques.

Les numéros affectés à chaque minéral sur le tableau sont ceux de la roche d'où ils proviennent, (planche p. 83).

COMPOSITION CHIMIQUE DES MINERAUX ET COMPOSITION CHIMIQUE DE LA ROCHE -

L'analyse montre que la composition chimique des minéraux de la série de la Sioule semble sans liaison avec celle de la roche d'où ils sont extraits.

En effet : l'hétérogénéité de la roche ne se retrouve pas dans les minéraux ; l'éventuelle richesse de cette dernière en tel ou tel élément ne se manifeste pas dans le minéral : un gneiss plus riche en fer que les autres par exemple, ne renferme pas pour autant les biotites les plus ferrifères.

- Comme des roches d'une même série, d'un même faciès et d'une même zone de métamorphisme renferment la même paragenèse minérale, c'est donc la variation de la composition modale qui est essentiellement responsable de l'hétérogénéité chimique des roches.

COMPOSITION CHIMIQUE DES MINÉRAUX ET METAMORPHISME

De nombreux auteurs signalent des modifications de la composition chimique des minéraux en rapport avec l'intensité du métamorphisme (pression et température). Les muscovites devraient s'enrichir en Al, les biotites en Al - Mg et Ti et s'appauvrir en fer. Ces variations seraient également en relations étroites avec la paragénèse minérale.

Avant d'interpréter les résultats obtenus ici, il faut signaler que, dans la zone des micaschistes, deux biotites : la 50 et surtout la 59 sont chloritisées, d'où la chute en potassium. La comparaison de ces deux biotites avec l'ensemble des autres montre qu'elles sont enrichies en fer au détriment du magnésium, la somme Fe - Mg étant constante. La chlorite serait donc plus ferrifère et moins magnésienne que la biotite. Il est impossible avec ces trois échantillons d'évaluer même assez grossièrement la composition moyenne des biotites des micaschistes.

On ne retrouve pas les variations d'éléments annoncées, ni dans les muscovites, ni dans les biotites des deux autres zones. Donc, ou bien ces variations n'ont pas lieu et l'on peut en trouver une explication dans la paragénèse minérale (pas de minéraux susceptibles de se prêter à des échanges d'éléments) ; ou bien, elles sont très faibles et ne peuvent être mises en évidence qu'au moyen d'un grand nombre d'analyses. Seul, peut-être, le titane des biotites augmente avec la profondeur.

La roche n° 54 a été prélevée dans une zone un peu particulière à muscovite et sillimanite. La coexistence de ces deux minéraux n'a changé en rien la composition de la muscovite qui reste identique à celle des zones sans sillimanite.

Dans une même série, les minéraux semblent se comporter comme des édifices ayant une certaine rigidité dans leur composition en éléments majeurs.

LA REACTION DE HARKER

L'étude géochimique des séries de la Moyenne Dordogne, de la Sioule et d'Alleyras n'a pas mis en évidence d'apport de potassium. Celui qui entre dans la composition des feldspaths alcalins semble donc uniquement provenir de la destruction de la muscovite. Aussi, d'après la composition des minéraux extraits de la série de la Sioule et en raisonnant à potassium constant, la tentative a été faite

de voir si l'on retrouvait les coefficients canoniques de la réaction de Harker (14 muscovite + quartz $\longrightarrow$ 10 feldspath potassique + 6 sillimanite + eau) pour cette même série. La sillimanite n'a pu être analysée car elle est réfractaire à l'attaque fluorhydrique. Pour la solubiliser, il faut avoir recours à la fusion alcaline ce qui implique ensuite une séparation de la silice, puis des sesquioxydes, opérations longues et fastidieuses qu'il est peu rentable d'effectuer. La sillimanite étant un minéral très homogène, il est facile d'évaluer sa composition à partir d'analyses citées dans le "rock-forming minerals". Pour les autres minéraux, ce sont les moyennes des résultats d'analyse qui sont prises. Voici ce que l'on obtient :

% d'oxyde -			
Al ₂ O ₃	34,70	19,55	60 à 62
K ₂ O	9,43	13,13	0
Na ₂ O	0,73	2,78	0
CaO	traces	0,16	traces
Fe ₂ O ₃	1,76	traces	≈ 1,00
MgO	0,72	0,60	traces
$ \left. \begin{array}{l} 34,70 \\ 9,43 \\ 0,73 \\ \text{traces} \\ 1,76 \\ 0,72 \end{array} \right\} + \text{SiO}_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} 19,55 \\ 13,13 \\ 2,78 \\ 0,16 \\ \text{traces} \\ 0,60 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} 60 \text{ à } 62 \\ 0 \\ 0 \\ \text{traces} \\ \approx 1,00 \\ \text{traces} \end{array} \right\} + \text{H}_2\text{O} $			
$ \text{muscovite} + \text{quartz} \longrightarrow \text{felds. potassique} + \text{sillimanite} + \text{eau} $			

En considérant que tout le potassium de la muscovite sert à former le feldspath, il faut :

$$\begin{aligned}
 9,43 \times x &= 13,13 \longrightarrow 1,39 \text{ fois plus de muscovite,} \\
 \text{soit } 1,39 \text{ gramme qui amène :} & \\
 & - 48,3 \text{ cg de Al}_2\text{O}_3 \\
 & - 1,01 \text{ cg de Na}_2\text{O} \\
 & - 2,44 \text{ cg de Fe}_2\text{O}_3 \\
 & - 1,00 \text{ cg de MgO.}
 \end{aligned}$$

ce qui donne comme coefficients à la réaction :

13,9 muscovite + quartz $\longrightarrow$ 10 feldspath + 4,6 à 4,8 sillimanite + eau
 mais il y a un déficit en sodium de 1,77 cg. Du sodium étranger doit participer à la formation du feldspath potassique et se loger dans leur trame et dans les perthites qui existent en petite quantité. On pourrait penser que ce sodium attribué au feldspath potassique provient d'une pollution de ce dernier par des plagioclases.

Il ne semble pas que ce soit le cas, car à ce moment là, le feldspath alcalin serait plus riche en calcium qu'il n'est, et ce, d'autant plus qu'il est sodique.

Les excès de fer et de magnésium respectivement de 0,35 cg et 0,10 cg doivent vraisemblablement se fixer sous forme d'une petite quantité de silico-aluminates puisque silice et alumine sont en excès à ce niveau.

- Donc le passage de la muscovite au feldspath potassique, tout au moins dans la série de la Sioule, ne se fait pas de façon rigoureusement topochimique bien que les pourcentages de la réaction de Harker semblent conformes à ceux que l'on trouve généralement.

Cette étude devait être très sommaire ou très complète ; je l'ai volontairement laissée sommaire, car elle s'écarte un peu de la géochimie globale entreprise à l'échelle de la roche et même de la formation. Elle a été faite uniquement afin d'aider à la compréhension des résultats précédents, elle devra être complétée ultérieurement.

SIOULE

Ectinites

— faciès phylliteux

BIOTITES

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	SiO ₂ +H ₂ O
Micachistes inférieurs	50	21,20	24,60	6,96	5,72	0,20	0,01	1,70	39,61
	58	19,50	20,88	9,37	8,44	0,32	0,00	1,70	39,79
	59	21,70	25,00	6,55	2,71	0,20	0,00	1,70	42,14
Gneiss supérieurs	43	21,50	21,45	7,21	7,23	0,18	traces	2,00	40,43
	54	20,75	23,30	6,88	7,83	0,23	0,00	2,10	38,91
	61	20,30	22,60	8,12	8,43	0,26	0,03	1,90	38,36
Gneiss inférieurs	45	20,80	22,88	7,88	8,43	0,29	traces	1,90	37,82
	52	21,30	20,88	7,30	7,23	0,31	0,02	2,40	40,56
	53	20,20	21,45	7,21	6,63	0,21	0,03	2,50	41,77
Moyenne		20,80	22,56	7,50	6,96	0,24	0,01	1,99	39,94

MUSCOVITES :

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	SiO ₂ +H ₂ O
Micachistes inférieurs	50	34,25	1,56	0,64	9,78	0,88	traces	52,89
	58	34,80	1,89	0,93	10,12	0,69	traces	51,57
	59	34,95	1,86	0,60	9,40	0,96	traces	52,23
Gneiss supérieurs	43	34,25	1,92	0,70	8,67	0,63	traces	53,83
	54	34,50	1,86	0,66	8,48	0,57	0,05	53,88
	61	35,60	1,46	0,81	10,12	0,68	0,21	51,12
Moyenne		34,72	1,76	0,72	9,43	0,73	0,04	52,58

FELDSPATHS

POTASSIQUES

Roches	N°	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	SiO ₂ +H ₂ O
Gneiss inférieurs	45	19,65	traces	0,005	12,30	1,82	0,18	66,05
	52	19,65	traces	0,009	12,95	2,83	0,18	64,38
	53	19,35	traces	0,003	14,15	3,70	0,11	62,69
	Moyenne	19,55	traces	0,006	13,13	2,78	0,15	64,37

CALCUL DU COEFFICIENT DE CORRELATION LINEAIRE

De l'étude géochimique des séries métamorphiques précédentes, il ressort que les éléments majeurs semblent se répartir en deux groupes d'affinité : Al - Fe - Mg - K d'une part, Na et Ca d'autre part. Le calcul du coefficient de corrélation linéaire a été effectué pour essayer de mettre en évidence de façon mathématique les liaisons entre les éléments, et de schématiser ainsi celles que la minéralogie faisait prévoir.

LE COEFFICIENT DE CORRELATION LINEAIRE (tableaux p. 92 à 96 et 99 à 119)

Il explore les liaisons, dans une série de roches par exemple, entre les éléments puis deux à deux. Il est basé sur l'idée d'une association linéaire.

La relation entre les éléments s'exprime par le "Coefficient de Corrélation" calculé d'après la formule :

$$r = \frac{\sum \sum (x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})}{\sqrt{\sum \sum (x - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum \sum (y - \bar{y})^2}}$$

$(x - \bar{x})$ = écart d'un élément à la moyenne

$(y - \bar{y})$ = écart de l'autre élément à la moyenne.

On sait que ce coefficient varie entre les valeurs - 1 et + 1 correspondant pour les valeurs extrêmes aux corrélations parfaites négative et positive. Lorsque r est voisin de zéro, on ne doit pas conclure que les éléments ne sont pas liés avant de s'être assuré la linéarité de la liaison éventuelle. Il suffit en effet pour provoquer la nullité de r que les produits $(x - \bar{x})$ et $(y - \bar{y})$ soient des nombres opposés deux à deux, c'est-à-dire que la distribution admette par exemple un axe de symétrie parallèle à l'un des axes de coordonnées. De plus, des paires de valeurs aléatoires de deux variables indépendantes montreront toujours un degré de corrélation ^{fortuite} parfait ; il faut donc vérifier si la valeur obtenue pour r est significative. Il existe différentes méthodes de calcul ; ici, la "significativité" du coefficient de corrélation linéaire calculé a été recherchée par rapport à 0 et les tables de Fisher correspondantes ont été utilisées. Ces tables se présentent sous forme de

tableaux à double entrée donnant la valeur de r en module, en fonction d'une part, du nombre de couples d'observation diminué de deux pour tenir compte du degré de liberté, d'autre part de la probabilité P que cette valeur de r soit dépassée en module, dans l'hypothèse d'un coefficient linéaire nul, (table p. 98).

Soit, par exemple, le coefficient de corrélation linéaire, calculé pour 20 couples, Al - K dans la Moyenne Dordogne ; sa valeur est $r = 0,8887$, il est supérieur au coefficient $r = 0,5614$ donné par les tables de Fisher pour 18 couples (20 - 2) et pour la probabilité de 0,001 : on a 999 chances sur 1000 de ne pas se tromper en affirmant que ce coefficient calculé est significativement différent de zéro. Pour le coefficient calculé Fe - Na dans la même série, sa valeur est $r = 0,4431$, elle est comprise entre 0,3783 et 0,4438, valeurs données pour 18 couples pour les probabilités de 0,10 et 0,05 ; on a donc seulement, dans ce cas, entre 90 et 95 chances sur 100 de ne pas se tromper en affirmant que ce coefficient est significativement différent de zéro.

CORRELATIONS PARTIELLES (tableaux p. 97 et 98)

Elles permettent de calculer la corrélation entre deux éléments en supprimant l'influence d'un troisième. Les coefficients ainsi calculés n'ont de sens que si la corrélation entre deux variables est constante quelle que soit la troisième.

Exemple : Corrélations entre Al - Fe et Mg

1 - Corrélation entre Al et Fe, l'influence du magnésium étant exclue :

Cette corrélation se déduit de la corrélation entre Al et Fe de la façon suivante :

$$r_{Al \cdot Fe, Mg} = \frac{r_{Al \cdot Fe} - (r_{Al \cdot Mg} \times r_{Fe \cdot Mg})}{\sqrt{1 - (r_{Al \cdot Mg})^2} \sqrt{1 - (r_{Fe \cdot Mg})^2}}$$

2 - Corrélation entre Fe et Mg, l'influence de l'aluminium étant exclue :

$$r_{Fe \cdot Mg, Al} = \frac{r_{Fe \cdot Mg} - (r_{Fe \cdot Al} \times r_{Mg \cdot Al})}{\sqrt{1 - (r_{Fe \cdot Al})^2} \sqrt{1 - (r_{Mg \cdot Al})^2}}$$

3 - Corrélation entre Al et Mg, l'influence du fer étant exclue :

$$r_{Al \cdot Mg, Fe} = \frac{r_{Mg \cdot Al} - (r_{Mg \cdot Fe} \times r_{Al \cdot Fe})}{\sqrt{1 - (r_{Mg \cdot Fe})^2} \sqrt{1 - (r_{Al \cdot Fe})^2}}$$

La "significativité" de ce coefficient partiel se vérifie sur les mêmes tables de Fisher que pour les corrélations précédentes ; mais le degré de liberté est de 3. Il faut donc retrancher 3 couples de ceux qui ont servi à faire le calcul pour la lecture sur les tables.

INTERPRETATION DES RESULTATS (schéma p. 120)

Les éléments majeurs des ectinites présentent entre eux des liaisons très variées. On trouve des corrélations fortes très significatives : soit positives lorsque les éléments s'accompagnent, soit négatives lorsqu'ils s'excluent mutuellement, et des corrélations faibles, peu significatives, et difficiles à interpréter, quel que soit leur signe.

L'hypothèse de départ, qu'il y avait deux groupes d'affinité très nets : Al - Fe - Mg - K d'une part, Na - Ca d'autre part, se confirme. Les éléments d'un même groupe présentent des corrélations très fortes : positives entre eux et négatives vis à vis du groupe antagoniste. Mais il apparaît une troisième individualité : le silicium, il s'oppose parfaitement aux quatre éléments du premier groupe et ne peut pas, non plus, être rattaché à Na - Ca, tout au moins pour la Sioule et Alleyras. Quelle explication pétrographique donner à cela ? La répartition des éléments dans chaque prélèvement est complexe, elle est le résultat de la superposition de deux variables, la somme algébrique de deux distributions : celle des éléments dans les minéraux et celle des minéraux dans la roche. Les coefficients de corrélation ne peuvent traduire que cette superposition, mais il semble que ce soit la deuxième distribution qui prédomine et qui transparaît dans les chiffres obtenus. En effet : dans la forte liaison positive entre le sodium et le calcium, c'est la quantité de plagioclase dans la roche qui ressort et non sa composition chimique car, à ce moment là, le Na et le Ca seraient de signe contraire. Il en va de même pour Fe - Mg vis à vis de la biotite, bien qu'ici le phénomène soit plus complexe à cause des sites différents de Fe^{III} et Fe^{II} ; lorsque les mêmes métaux se trouvent liés dans des minéraux différents : ce sont les liaisons dans le minéral prépondérant qui apparaissent. C'est ainsi que, du fait de la forte quantité des micas par rapport aux plagioclases, la liaison au sein de ces derniers minéraux entre Al et Na - Ca est inversée, car dans les biotites, l'aluminium est lié aux ferromagnésiens et à la potasse. C'est cette dernière liaison seule que l'on retrouve.

La prépondérance de la silice libre (quartz 40 % environ en poids) par rapport à la silice liée, masque toutes les affinités de cette dernière avec les autres éléments : ce qui fait que, finalement, le silicium a des corrélations fortement négatives avec tous les autres métaux. Une seule corrélation négative du silicium est normale : c'est celle avec l'aluminium, encore devrait-elle s'affaiblir au niveau des gneiss inférieurs où Si et Al s'accompagnent dans la sillimanite. Cet affaiblissement n'apparaît pas de façon significative (voir groupement des gneiss inférieurs par rapport au groupement des gneiss supérieurs) ; ceci encore parce que la silice, qui est libérée lors de la destruction de la muscovite, est négligeable en regard de celle qui constitue le quartz.

Finalement on retombe sur la conclusion à laquelle on était arrivé à la suite de l'analyse des minéraux de la série de la Sioule : c'est la composition modale, qui est prépondérante sur la composition minéralogique, qui détermine la composition chimique et qui apparaît dans les corrélations. Dans le cas des ectinites analysées, les coefficients de corrélation mettent en évidence trois paquets d'éléments :

- Si qui représente le quartz ;
- Al - Fe - Mg - K, les phyllites ;
- Na - Ca, les plagioclases.

Les liaisons parfois positives (Moyenne Dordogne), que l'on trouve entre Si et Na - Ca, montrent que la silice et les plagioclases sont sinon intimement mélangés, du moins associés dans leur gisement : ce sont les veines quartzo-feldspathiques ; de même la corrélation très fortement négative entre Al - Fe - Mg - K et Si prouve que les passées phylliteuses ne renferment que très peu de quartz : ce qui ressort de façon évidente de l'étude pétrographique.

Dans les ectinites phylliteuses, même au niveau des gneiss inférieurs, on voit que le potassium a une géochimie inverse du sodium et qu'il continue à être un élément des phyllites.

Il est bien évident que les résultats doivent être légèrement différents dans les autres faciès ainsi que dans les migmatites. Si les faciès feldspathiques deviennent prépondérants : le potassium doit se rapprocher sinon se fusionner dans son comportement avec les autres alcalins ou alcalino-terreux, de même que l'aluminium. Les groupes devraient avoir alors la composition suivante :

Si Fe - Mg Al - Na - Ca - K

C'est ce que les corrélations sur ces roches devraient démontrer.

COEFFICIENTS DE CORRELATIONS LINEAIRES

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na. Ca	Fe. Mg	Al. Fe Mg. K	Si Na. Ca	
- 0,97	- 0,77	- 0,74	- 0,85	0,50	0,51	0,52	- 0,83	- 0,93	0,99	Si
	0,67	0,63	0,88	- 0,57	- 0,57	- 0,58	0,71	0,91	- 0,98	Al
		0,64	0,59	- 0,44	- 0,57	- 0,48	0,96	0,82	- 0,77	Fe
			0,40	- 0,12	- 0,17	- 0,14	0,81	0,65	- 0,73	Mg
				- 0,61	- 0,57	- 0,61	0,58	0,86	- 0,85	K
					0,89	0,99	- 0,37	- 0,56	0,54	Na
MOYENNE DORDOGNE						0,94	- 0,49	- 0,64	0,57	Ca
(Ectinites)							- 0,41	- 0,59	0,56	Na. Ca
								0,83	- 0,82	Fe. Mg
								- 0,94		Al. Fe. Mg. K

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na. Ca	Fe. Mg	Al. Fe Mg. K	Si Na. Ca	
- 0,95	- 0,93	- 0,79	- 0,65	0,19	0,24	0,22	- 0,79	- 0,98	0,98	Si
	0,83	0,62	0,69	- 0,35	- 0,40	- 0,39	0,68	0,96	- 0,97	Al
		0,83	0,53	- 0,15	- 0,17	- 0,17	0,83	0,92	- 0,91	Fe
			0,38	0,26	0,12	0,22	0,75	0,76	- 0,71	Mg
				- 0,44	- 0,56	- 0,51	0,47	0,73	- 0,70	K
					0,74	0,96	- 0,14	- 0,26	0,35	Na
SIOULE						0,89	- 0,07	- 0,34	0,38	Ca
(Ectinites)							- 0,12	- 0,31	0,39	Na. Ca
								0,78	- 0,76	Fe. Mg
								- 0,99		Al. Fe. Mg. K

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na. Ca	Fe. Mg	Al. Fe Mg. K	Si Na. Ca	
- 0,97	- 0,95	- 0,75	- 0,79	- 0,03	0,03	- 0,00	- 0,97	- 0,98	0,97	Si
	0,90	0,67	0,80	- 0,06	- 0,16	- 0,11	0,91	0,98	- 0,97	Al
		0,63	0,72	0,73	0,05	0,06	0,96	0,93	- 0,92	Fe
			0,59	0,02	0,00	0,01	0,80	0,76	- 0,73	Mg
				- 0,42	- 0,53	- 0,49	0,74	0,86	- 0,87	K
					0,76	0,96	0,06	- 0,09	0,16	Na
ALLEYRAS						0,91	0,04	- 0,17	0,22	Ca
(Ectinites)							0,05	- 0,13	0,20	Na. Ca
								0,95	- 0,94	Fe. Mg
								- 0,99		Al. Fe. Mg. K

COEFFICIENTS DE CORRELATIONS LINEAIRES

MOYENNE DORDOGNE

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na. Ca	Fe. Mg	Al. Fe Mg. K	Si Na Ca	
- 0,98	- 0,91	- 0,75	- 0,75	- 0,40	- 0,24	- 0,34	- 0,94	- 0,76	0,99	Si
	0,90	0,63	0,85	0,40	0,18	0,31	0,88	0,76	- 0,98	Al
		0,64	0,73	0,01	- 0,13	- 0,05	0,95	0,95	- 0,93	Fe
			0,15	0,39	0,49	0,45	0,84	0,47	- 0,74	Mg
				0,23	- 0,14	0,06	0,57	0,66	- 0,76	K
					0,87	0,97	0,16	- 0,27	- 0,35	Na
						0,96	0,10	- 0,38	- 0,19	Ca
<u>Micaschistes Inférieurs</u>							0,14	- 0,33	- 0,29	Na. Ca
								0,85	- 0,95	Fe. Mg
									- 0,80	Al. Fe. Mg. K

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na. Ca	Fe. Mg	Al. Fe Mg. K	Si Na Ca	
- 0,89	- 0,37	- 0,23	- 0,62	- 0,26	- 0,29	- 0,27	- 0,42	- 0,93	0,97	Si
	- 0,04	0,10	0,68	0,32	0,53	0,38	- 0,01	0,77	- 0,88	Al
		0,08	0,18	- 0,38	- 0,66	- 0,46	0,95	0,58	- 0,36	Fe
			- 0,58	0,75	0,24	0,66	0,38	0,04	- 0,35	Mg
				- 0,42	0,00	- 0,33	- 0,00	0,73	- 0,54	K
					0,80	0,99	- 0,12	- 0,07	- 0,27	Na
<u>Gneiss Supérieurs</u>						0,88	- 0,53	- 0,02	- 0,24	Ca
							- 0,22	- 0,06	- 0,28	Na. Ca
								0,55	- 0,44	Fe. Mg
									- 0,91	Al. Fe. Mg. K

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na. Ca	Fe. Mg	Al. Fe Mg. K	Si Na Ca	
- 0,98	- 0,98	- 0,83	- 0,91	0,59	0,82	0,67	- 0,98	- 0,99	0,99	Si
	0,97	0,76	0,90	- 0,55	- 0,81	- 0,64	0,95	0,99	- 0,98	Al
		0,75	0,92	- 0,51	- 0,78	- 0,61	0,96	0,98	- 0,97	Fe
			0,67	- 0,79	- 0,74	- 0,81	0,89	0,82	- 0,86	Mg
			- 0,28	- 0,70	- 0,41	0,88	0,92	0,92	- 0,88	K
<u>Gneiss Inférieurs</u>					0,79	0,98	- 0,65	- 0,57	0,66	Na
						0,88	- 0,82	- 0,81	0,86	Ca
							- 0,72	- 0,66	0,74	Na. Ca
								0,98	- 0,99	Fe. Mg
									- 0,99	Al. Fe. Mg. K

COEFFICIENTS DE CORRELATIONS LINEAIRES

SIOULE

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na, Ca	Fe, Mg	Al, Fe Mg, K	Si Na, Ca	
- 0,91	- 0,92	- 0,49	- 0,71	- 0,18	- 0,13	- 0,17	- 0,54	- 0,99	0,97	Si
	0,71	0,11	0,74	- 0,17	- 0,25	- 0,19	0,45	0,92	- 0,97	Al
		0,73	0,52	0,47	0,45	0,47	0,52	0,90	- 0,84	Fe
			0,21	0,88	0,87	0,89	0,30	0,46	- 0,31	Mg
				- 0,21	- 0,19	- 0,21	0,70	0,77	- 0,77	K
					0,93	0,99	- 0,10	0,13	0,01	Na
						0,95	- 0,07	0,08	0,05	Ca
<u>Micaschistes inférieurs</u>							- 0,10	0,12	0,02	Na, Ca
								0,57	- 0,57	Fe, Mg
									- 0,98	Al, Fe, Mg, K

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na, Ca	Fe, Mg	Al, Fe Mg, K	Si Na, Ca	
- 0,99	- 0,95	- 0,96	- 0,80	0,44	0,62	0,58	- 0,98	- 0,99	0,99	Si
	0,93	0,93	0,78	- 0,40	- 0,65	- 0,57	0,96	0,98	- 0,98	Al
		0,86	0,74	- 0,65	- 0,67	- 0,75	0,98	0,95	- 0,97	Fe
			0,79	- 0,31	- 0,55	- 0,46	0,93	0,94	- 0,94	Mg
				- 0,17	- 0,52	- 0,35	0,78	0,84	- 0,78	K
					0,51	0,92	- 0,57	- 0,44	0,52	Na
						0,80	- 0,66	- 0,65	0,66	Ca
<u>Gneiss supérieurs</u>							- 0,69	- 0,60	0,65	Na, Ca
								0,98	- 0,99	Fe, Mg
									- 0,99	Al, Fe, Mg, K

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na, Ca	Fe, Mg	Al, Fe Mg, K	Si Na, Ca	
- 0,97	- 0,97	- 0,80	- 0,34	0,29	- 0,02	0,17	- 0,97	- 0,98	0,97	Si
	0,93	0,69	0,38	- 0,40	- 0,16	- 0,31	0,90	0,98	- 0,98	Al
		0,76	0,30	- 0,31	0,03	- 0,18	0,97	0,95	- 0,95	Fe
			- 0,15	0,30	0,58	0,42	0,89	0,69	- 0,64	Mg
				- 0,83	- 0,63	- 0,78	0,16	0,48	- 0,50	K
					0,86	0,97	- 0,11	- 0,44	0,50	Na
						0,95	0,22	- 0,14	0,20	Ca
<u>Gneiss inférieurs</u>							0,02	- 0,33	0,39	Na, Ca
								0,91	- 0,90	Fe, Mg
									- 0,99	Al, Fe, Mg, K

COEFFICIENTS DE CORRELATIONS LINEAIRES

ALLEYRAS

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na. Ca	Fe. Mg	Al. Fe Mg. K	Si Na. Ca	
- 0,99	- 0,94	- 0,80	- 0,96	- 0,22	- 0,08	- 0,21	- 0,99	- 0,99	0,99	Si
	0,94	0,79	0,96	0,14	0,00	0,14	0,98	0,99	- 0,99	Al
		0,59	0,97	0,19	0,13	0,18	0,95	0,95	- 0,94	Fe
			0,68	0,44	0,16	0,43	0,79	0,78	- 0,78	Mg
				0,13	- 0,00	0,12	0,96	0,97	- 0,97	K
					0,92	0,99	0,30	0,19	- 0,14	Na
						0,93	0,16	0,04	- 0,00	Ca
							0,29	0,18	- 0,13	Na. Ca
								0,99	- 0,98	Fe. Mg
									- 0,99	Al. Fe. Mg. K

Micaschistes Inférieurs

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na. Ca	Fe. Mg	Al. Fe Mg. K	Si Na. Ca	
- 0,98	- 0,99	- 0,89	- 0,63	- 0,11	- 0,42	- 0,26	- 0,99	- 0,97	0,95	Si
	0,99	0,86	0,72	0,03	0,30	0,15	0,98	0,99	- 0,97	Al
		0,88	0,70	0,04	0,32	0,17	0,99	0,98	- 0,97	Fe
			0,62	- 0,15	0,41	0,09	0,93	0,89	- 0,90	Mg
				- 0,61	- 0,39	- 0,56	0,70	0,79	- 0,83	K
					0,72	0,94	- 0,00	- 0,93	0,18	Na
						0,90	0,35	0,21	- 0,15	Ca
							0,15	0,04	0,04	Na. Ca
								0,98	- 0,97	Fe. Mg
									- 0,99	Al. Fe. Mg. K

Gneiss Supérieurs

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na. Ca	Fe. Mg	Al. Fe Mg. K	Si Na. Ca	
- 0,98	- 0,98	- 0,79	- 0,96	0,29	0,50	0,40	- 0,96	- 0,99	0,99	Si
	0,98	0,75	0,91	- 0,35	- 0,44	- 0,41	0,95	0,98	- 0,98	Al
		0,82	0,90	- 0,45	- 0,57	- 0,53	0,98	0,99	- 0,99	Fe
			0,75	- 0,61	- 0,89	- 0,78	0,90	0,82	- 0,84	Mg
				- 0,08	- 0,47	- 0,25	0,89	0,95	- 0,94	K
					0,71	0,95	- 0,51	- 0,35	0,38	Na
						0,88	- 0,68	- 0,55	0,57	Ca
							- 0,62	- 0,46	0,49	Na. Ca
								0,98	- 0,98	Fe. Mg
									- 0,99	Al. Fe. Mg. K

Gneiss Inférieurs

COEFFICIENTS DE CORRELATIONS LINEAIRES

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na, Ca	Fe, Mg	Al, Fe Mg, K	Si Na, Ca	
- 0,96	- 0,85	- 0,71	- 0,81	0,01	0,05	0,02	- 0,75	- 0,93	0,99	Si
	0,73	0,52	0,87	- 0,18	- 0,23	- 0,20	0,64	0,90	- 0,97	Al
		0,70	0,58	0,14	0,03	0,12	0,80	0,87	- 0,83	Fe
			0,36	0,40	0,40	0,41	0,67	0,61	- 0,65	Mg
				- 0,28	- 0,34	- 0,30	0,58	0,81	- 0,84	K
					0,82	0,99	- 0,06	- 0,07	0,13	Na
						0,88	- 0,09	- 0,22	0,16	Ca
							- 0,07	- 0,11	0,14	Na, Ca
								0,74	- 0,75	Fe, Mg
									- 0,93	Al, Fe, Mg, K

Groupement des Micaschistes

(Moyenne Dordogne - Sioule - Allevard)

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na, Ca	Fe, Mg	Al, Fe Mg, K	Si Na, Ca	
- 0,97	- 0,87	- 0,87	- 0,78	0,32	0,41	0,39	- 0,92	- 0,98	0,98	Si
	0,79	0,80	0,82	- 0,37	- 0,51	- 0,46	0,84	0,97	- 0,98	Al
		0,76	0,60	- 0,44	- 0,41	- 0,46	0,98	0,87	- 0,86	Fe
			0,56	- 0,12	- 0,27	- 0,20	0,87	0,83	- 0,85	Mg
				- 0,48	- 0,60	- 0,57	0,62	0,85	- 0,81	K
					0,71	0,95	- 0,37	- 0,42	0,43	Na
						0,89	- 0,39	- 0,53	0,53	Ca
							- 0,41	- 0,50	0,51	Na, Ca
								0,91	- 0,90	Fe, Mg
									- 0,99	Al, Fe, Mg, K

Groupement des Gneiss Supérieurs

(Moyenne Dordogne - Sioule - Allevard)

Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	Na, Ca	Fe, Mg	Al, Fe Mg, K	Si Na, Ca	
- 0,95	- 0,96	- 0,62	- 0,53	0,29	0,02	0,20	- 0,91	- 0,98	0,98	Si
	0,86	0,42	0,42	- 0,28	- 0,05	- 0,21	0,77	0,94	- 0,93	Al
		0,66	0,56	- 0,34	- 0,09	- 0,26	0,95	0,95	- 0,95	Fe
			0,31	- 0,25	0,06	- 0,14	0,84	0,61	- 0,61	Mg
				- 0,63	- 0,56	- 0,63	0,52	0,62	- 0,62	K
					0,79	0,97	- 0,33	- 0,40	0,46	Na
						0,91	- 0,04	- 0,15	0,21	Ca
							- 0,23	- 0,33	0,39	Na, Ca
								0,90	- 0,90	Fe, Mg
									- 0,99	Al, Fe, Mg, K

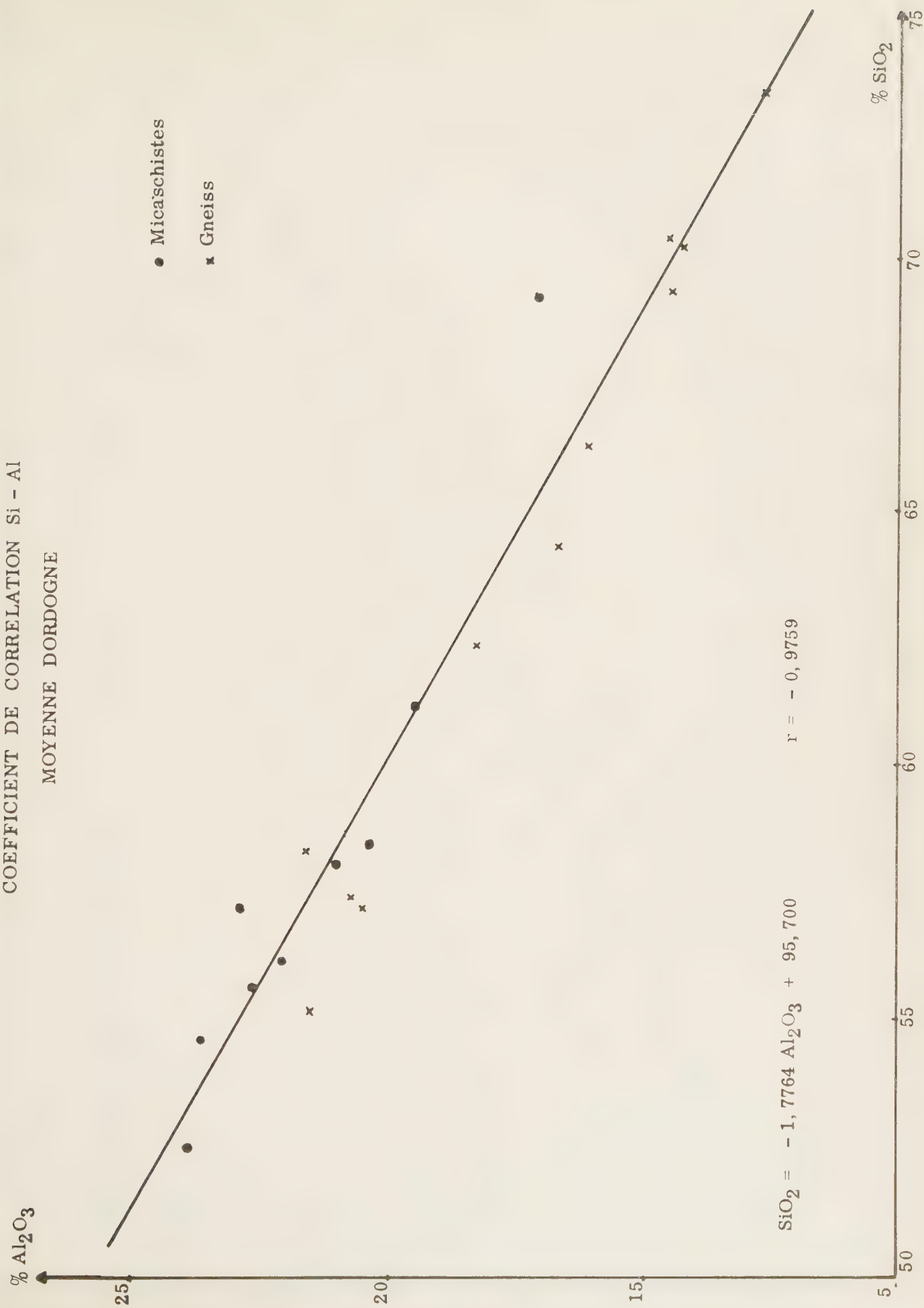
Groupement des Gneiss Inférieurs

(Moyenne Dordogne - Sioule - Allevard)

COEFFICIENTS DE CORRELATION LINEAIRE PARTIELLE

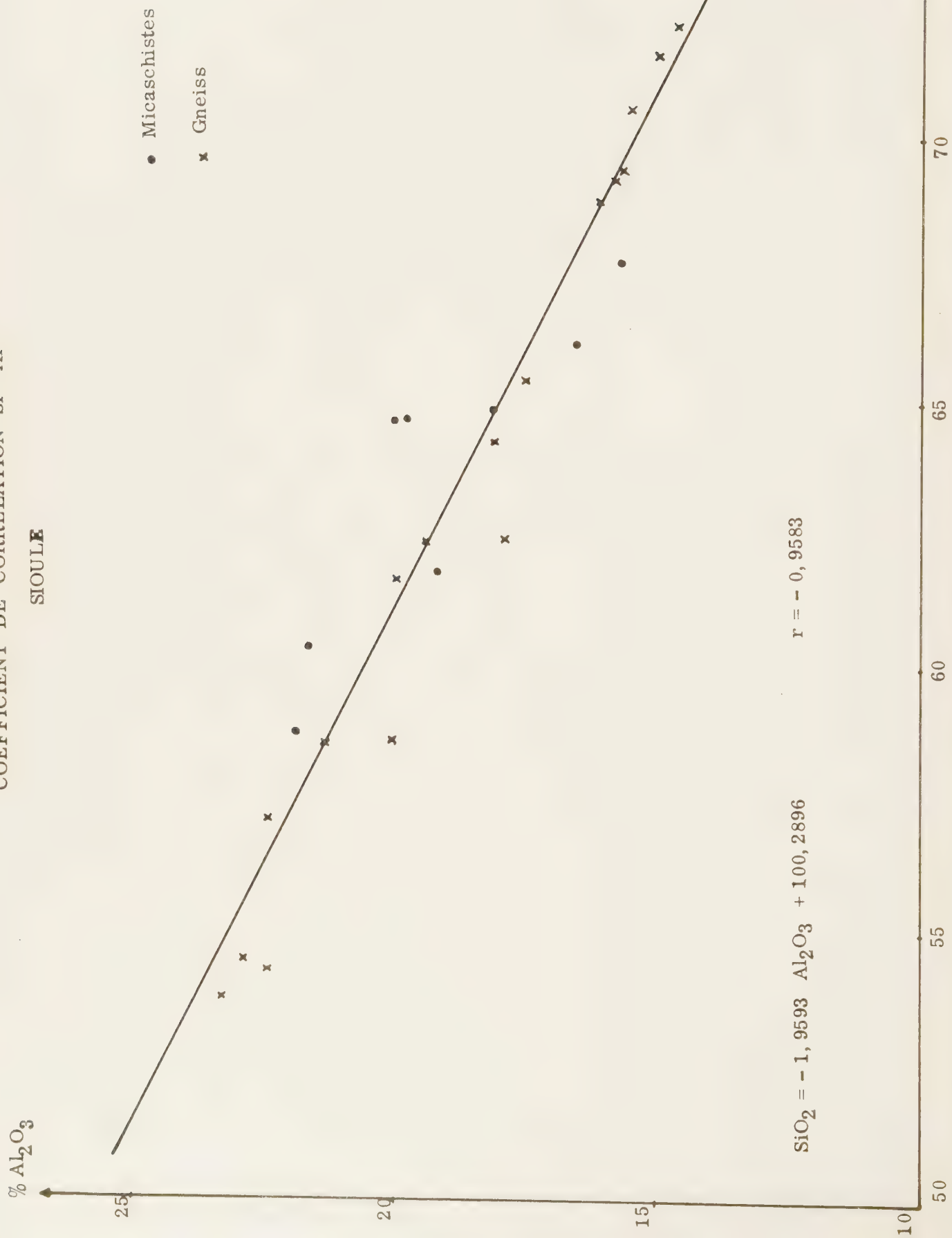
Corrélation	Moyenne Dordogne	Sioule	Alleyras
$r_{Al . Fe, Mg}$	+ 0,4403	+ 0,7247	+ 0,8438
$r_{Al . Mg, Fe}$	+ 0,3587	- 0,2434	+ 0,3180
$r_{Fe . Mg, Al}$	+ 0,3840	+ 0,7350	+ 0,0580
$r_{Al . Fe, K}$	+ 0,6540	+ 0,7570	+ 0,7897
$r_{Al . Mg, K}$	+ 0,6682	+ 0,5365	+ 0,4084
$r_{Al . K, Fe}$	+ 0,8208	+ 0,5259	+ 0,5034
$r_{Al . K, Mg}$	+ 0,9051	+ 0,6252	+ 0,6785
$r_{Al, (Fe+Mg), K}$	+ 0,5341	+ 0,7294	+ 0,7898
$r_{Al, K, (Fe+Mg)}$	+ 0,8317	+ 0,2899	+ 0,4485

COEFFICIENT DE CORRELATION Si - Al
MOYENNE DORDOGNE



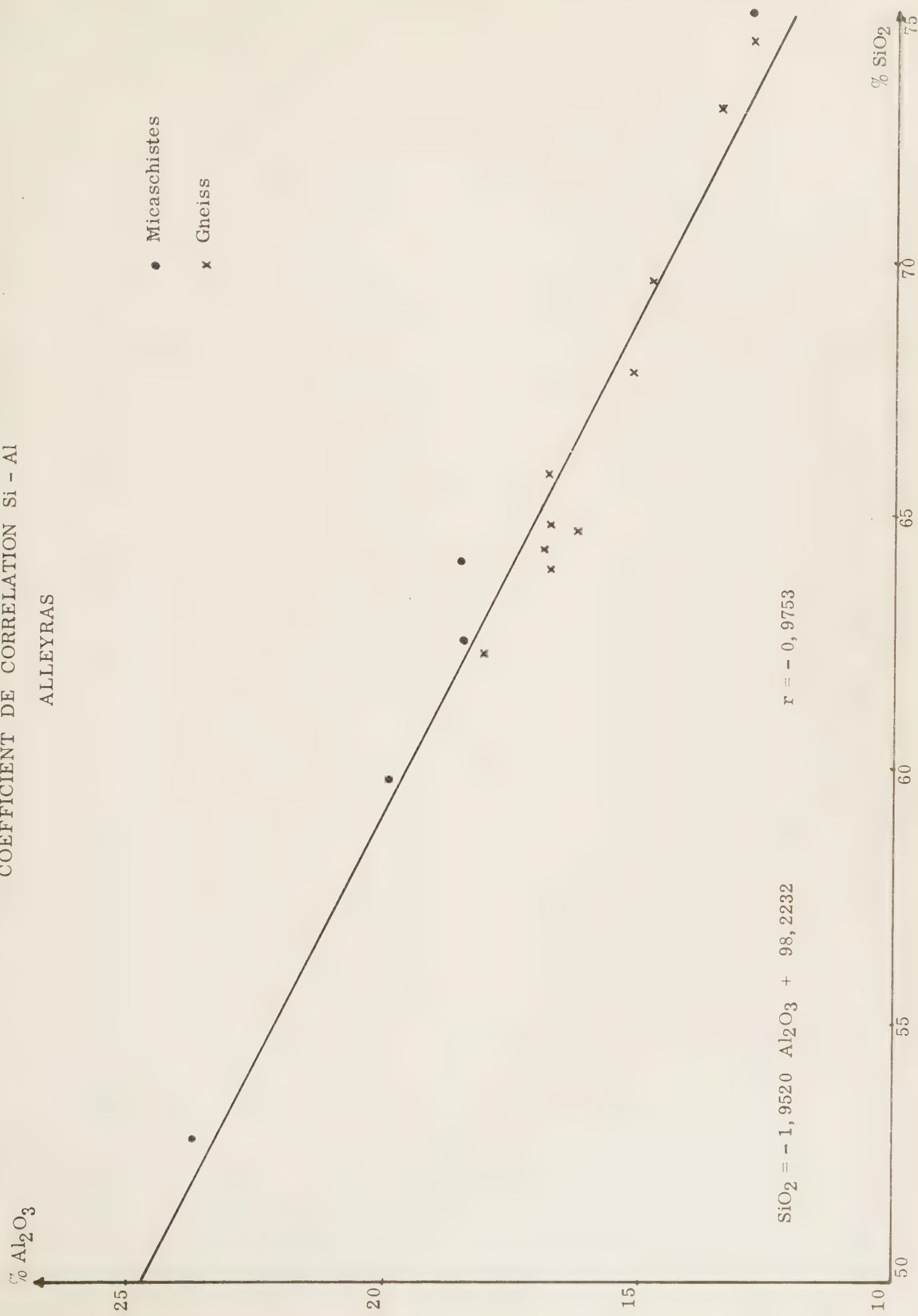
COEFFICIENT DE CORRELATION Si - Al

SIOULE



$$\text{SiO}_2 = -1,9593 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 100,2896$$

$$r = 0,9583$$

COEFFICIENT DE CORRELATION Si - Al
ALLEYRAS

COEFFICIENT DE CORRELATION Si (Fe + Mg)
MOYENNE DORDOGNE



COEFFICIENT DE CORRELATION Si (Fe + Mg)

SIOULE

% Fe₂O₃ + MgO

• Micascistes
x Gneiss



$$\text{SiO}_2 = -2,4438 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + 84,2412$$

$$r = -0,9262$$

% SiO₂

COEFFICIENT DE CORRELATION Si (Fe + Mg)
ALLEYRAS

% Fe₂O₃ + MgO

15

10

5

0

• Micaschistes

x Gneiss



$$\text{SiO}_2 = -3,2527 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + 94,0504$$

$$r = -0,9737$$

% SiO₂

50

55

60

65

70

75

COEFFICIENT DE CORRELATION Si - K

MOYENNE DORDOGNE

• Micascistes

✕ Gneiss

% K₂O

% SiO₂

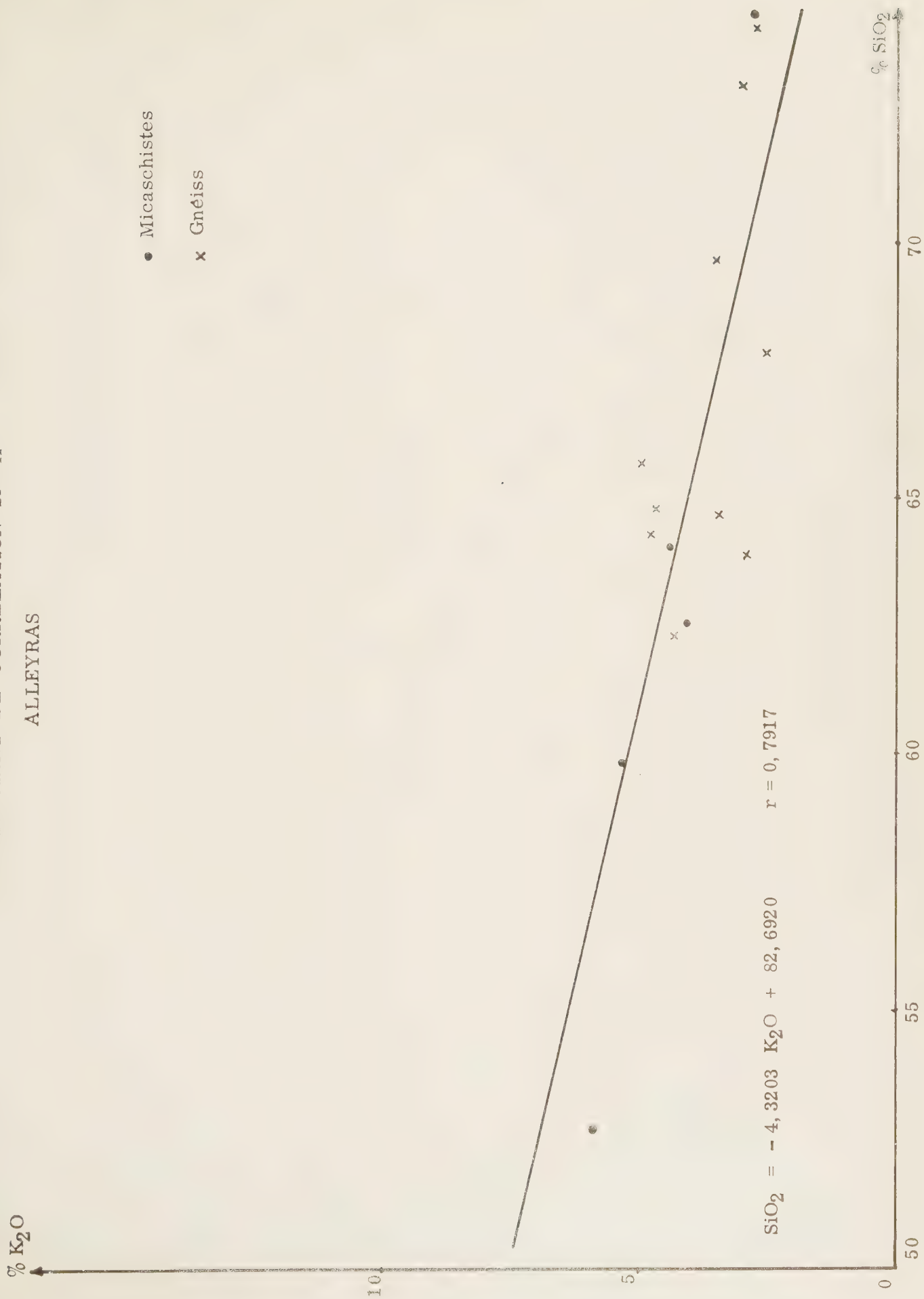


COEFFICIENT DE CORRELATION Si - K
SIOULE

- Micascistes
- x Gneiss



COEFFICIENT DE CORRELATION Si-K
ALLEYRAS



COEFFICIENT DE CORRELATION Al - Fe Mg

MOYENNE DORDOGNE

% Fe₂O₃ + MgO

• Micascchistes

x Gneiss



% Al₂O₃

COEFFICIENT DE CORRELATION Al - Fe Mg

SIOULE

% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$

● Micascristes

x Gneiss

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} = 0,6148 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3,0923 \quad r = 0,7934$$

% Al_2O_3

12

10

8

6

4

12

14

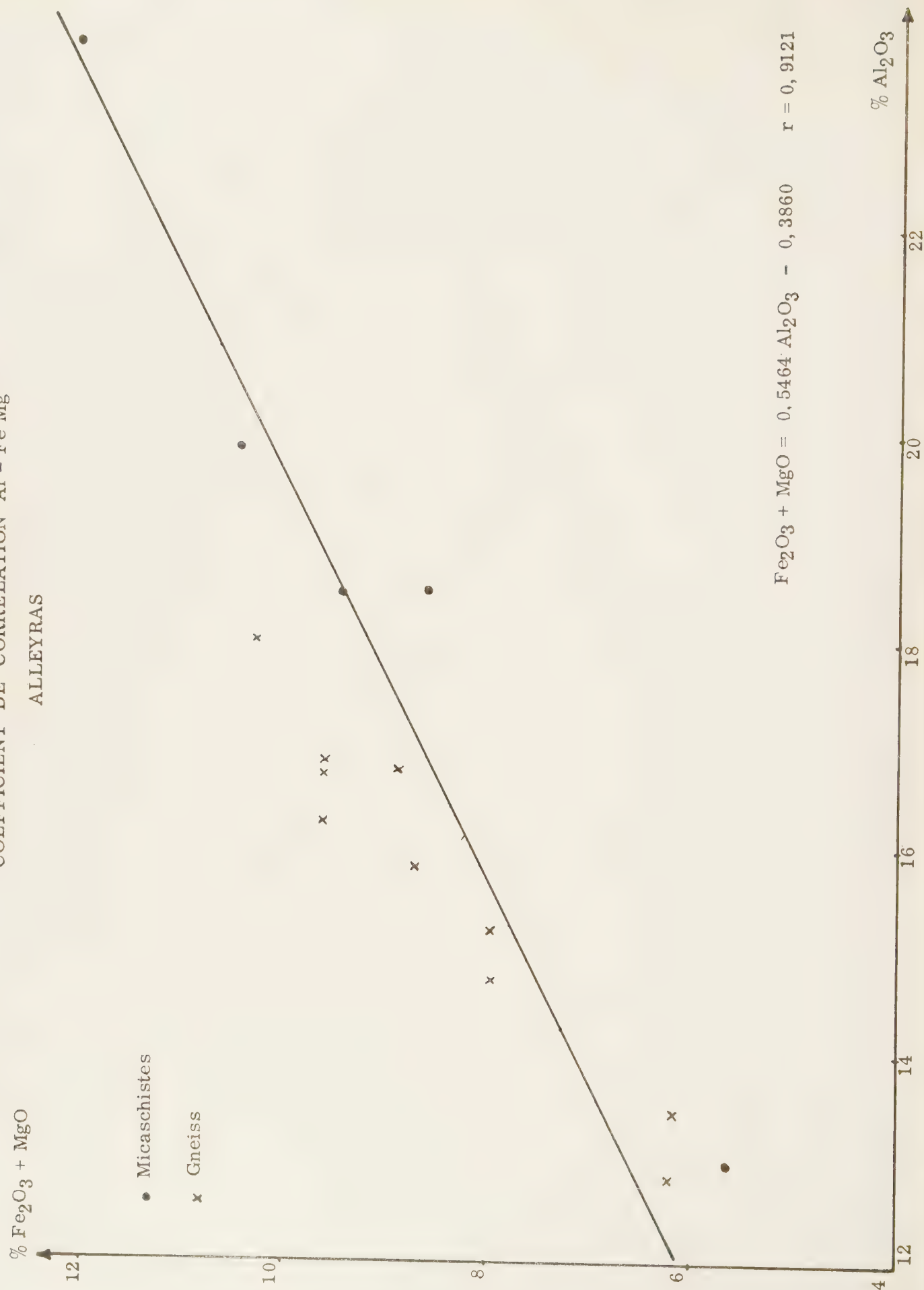
16

18

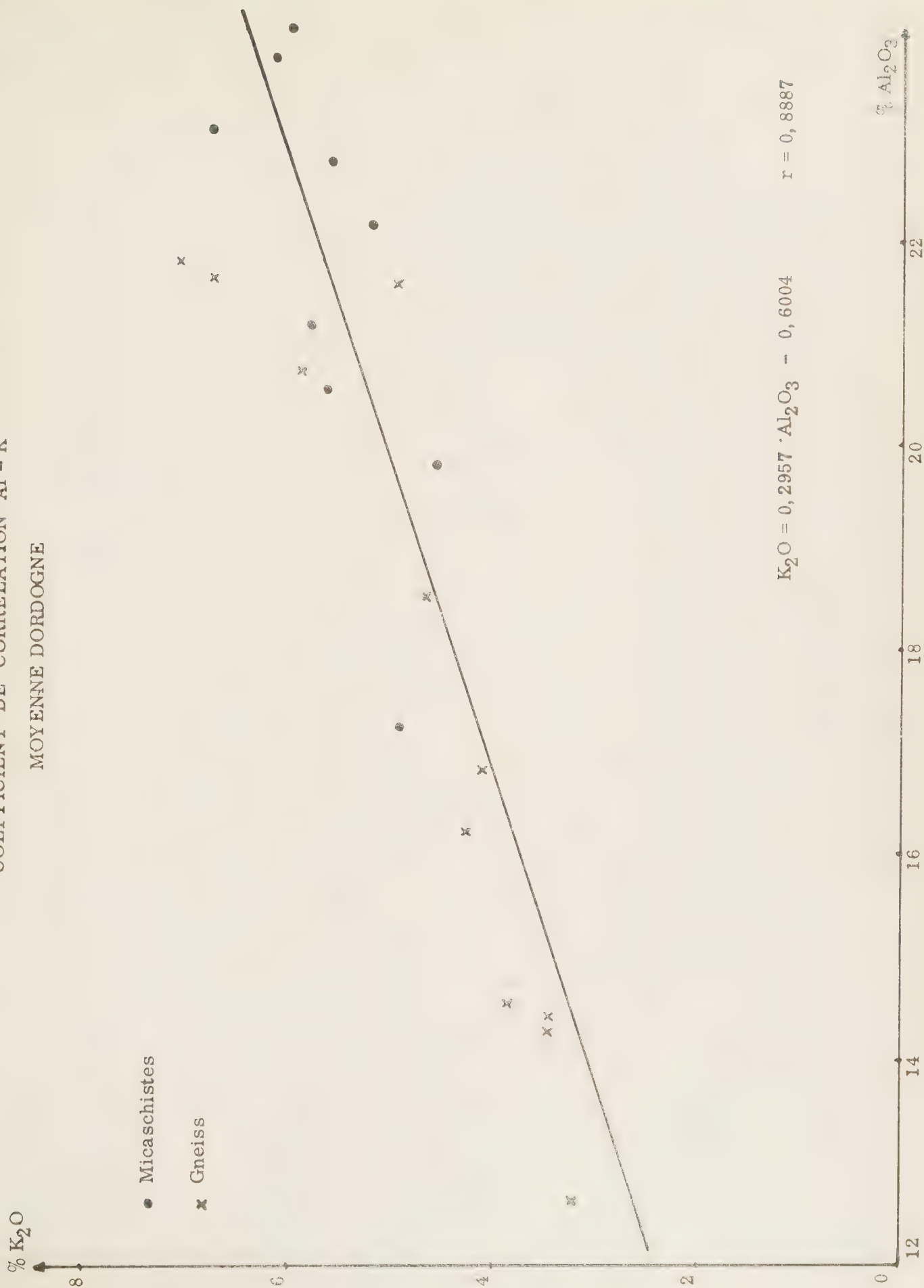
20

22

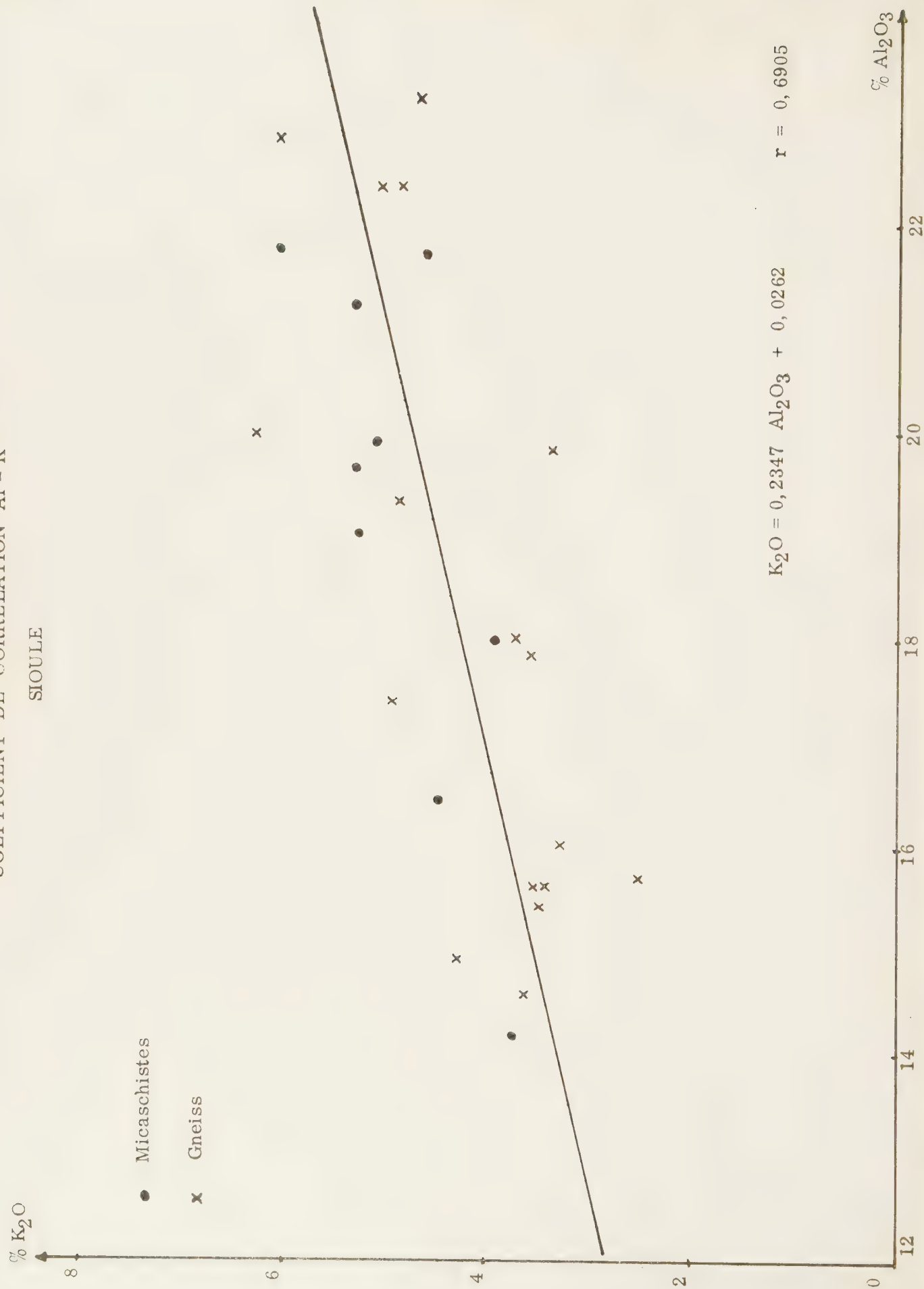
COEFFICIENT DE CORRELATION Al - Fe Mg
ALLEYRAS



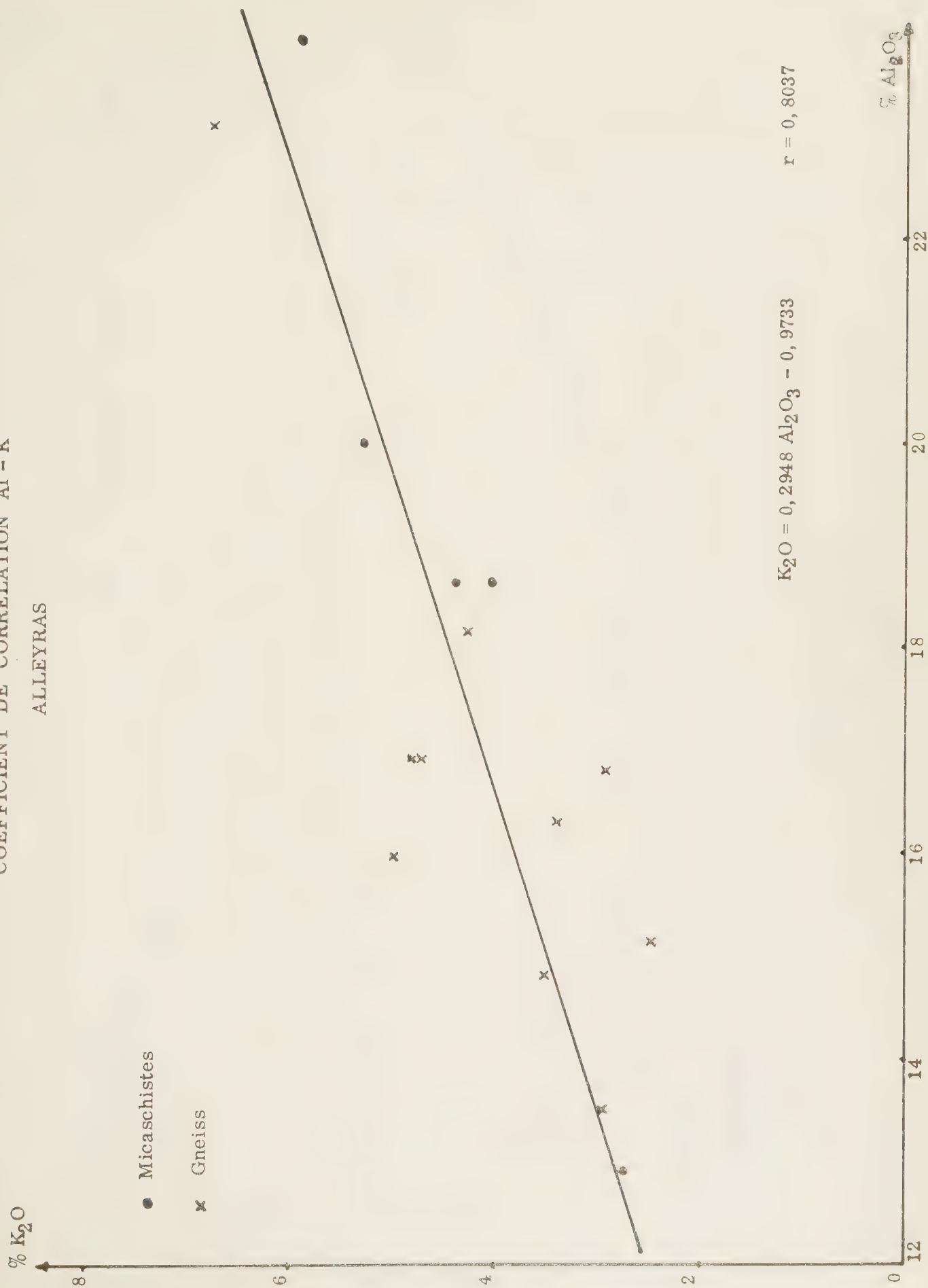
COEFFICIENT DE CORRELATION Al - K
MOYENNE DORDOGNE



COEFFICIENT DE CORRELATION Al - K
SIOULE



COEFFICIENT DE CORRELATION Al - K
ALLEYRAS



% MgO

COEFFICIENT DE CORRELATION Fe - Mg

MOYENNE DORDOGNE

● Micascchistes

x Gneiss

5

4

3

2

1

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

% Fe₂O₃

MgO = 0,2876 Fe₂O₃ + 0,6439

r = 0,6471



% MgO

COEFFICIENT DE CORRELATION Fe - Mg

SIOULE

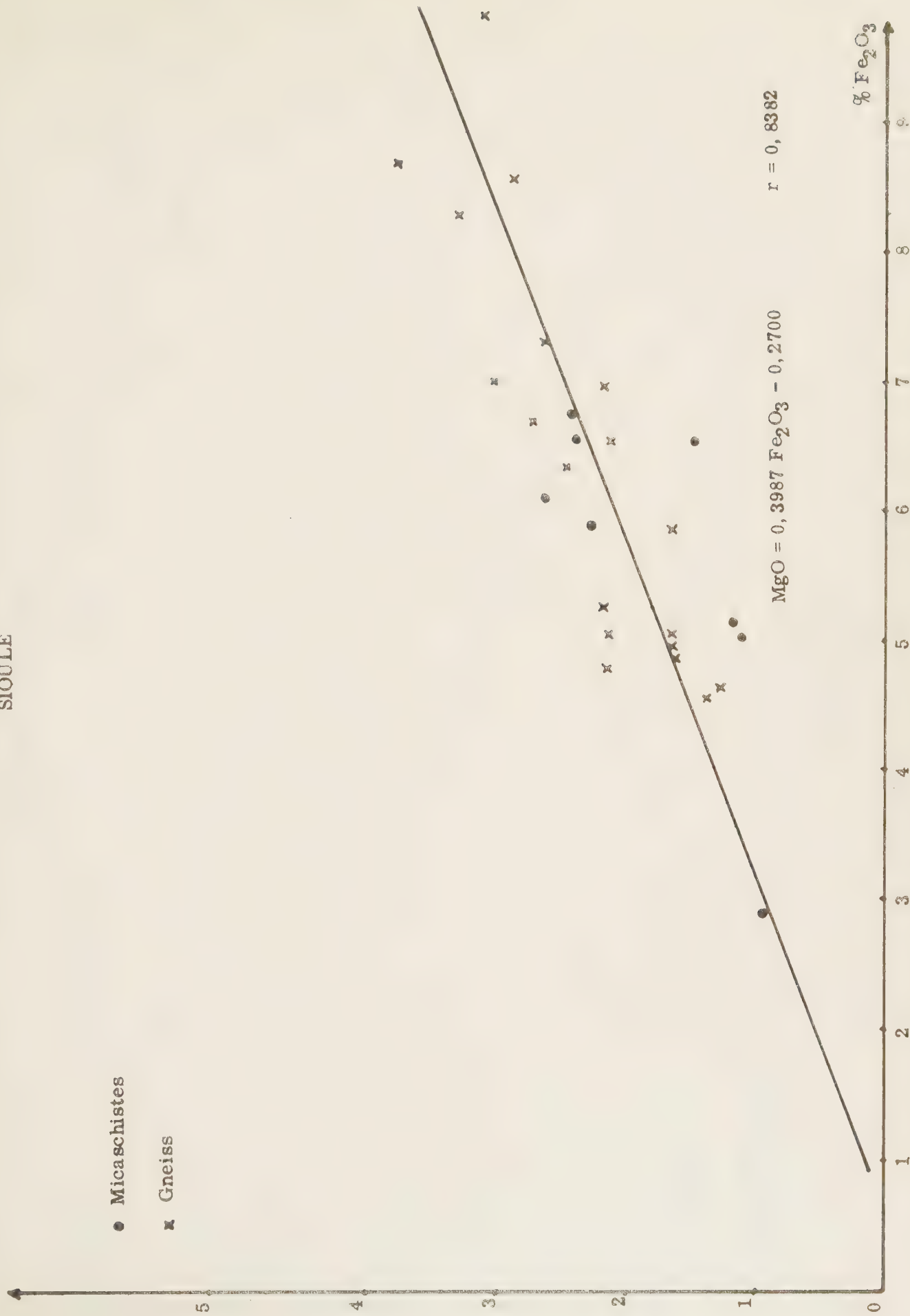
● Micaschistes

x Gneiss

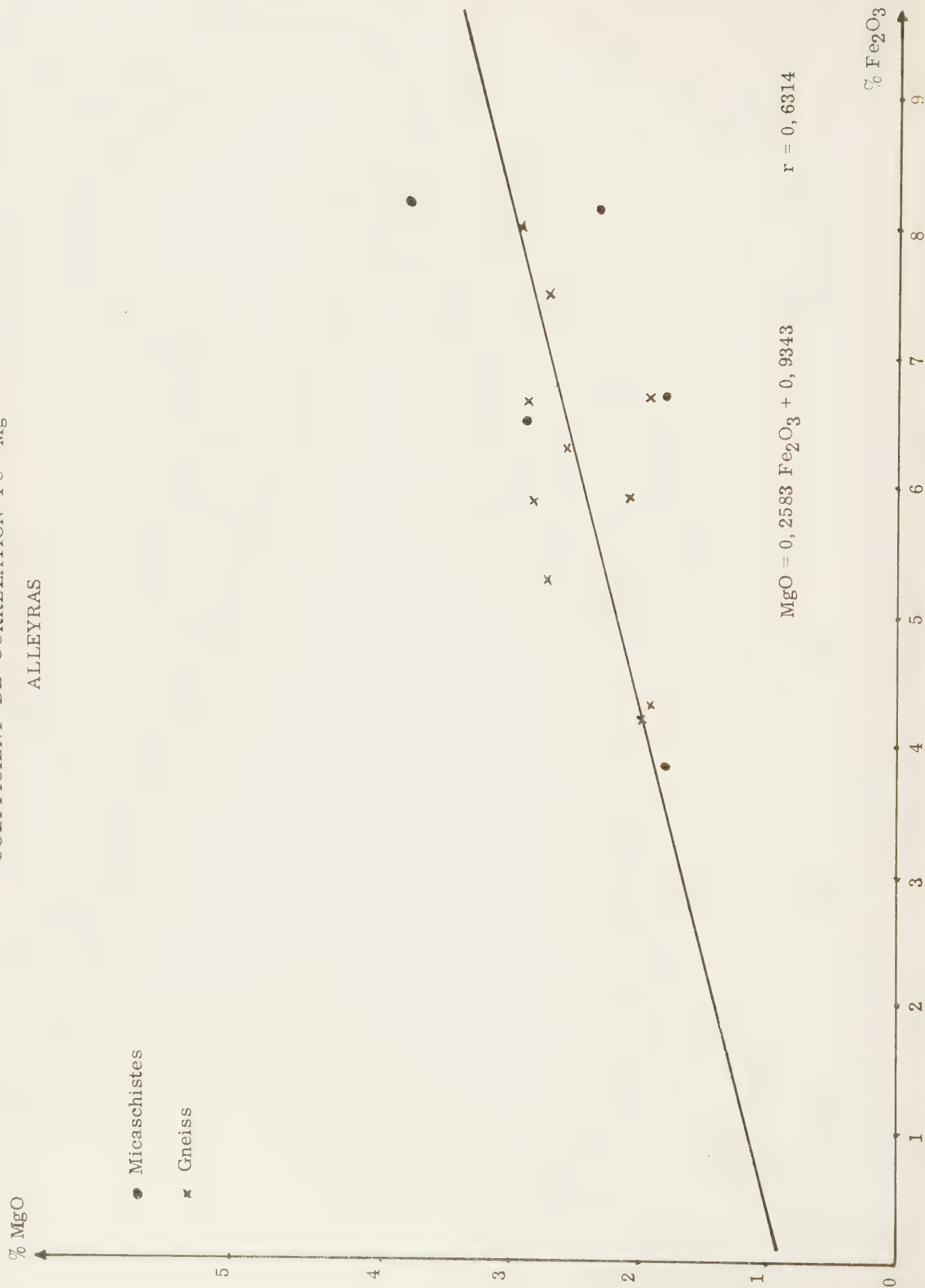
$r = 0,8382$

$MgO = 0,3987 Fe_2O_3 - 0,2700$

% Fe_2O_3



COEFFICIENT DE CORRELATION Fe - Mg
ALLEYRAS



COEFFICIENT DE CORRELATION Na - K
MOYENNE DORDOGNE

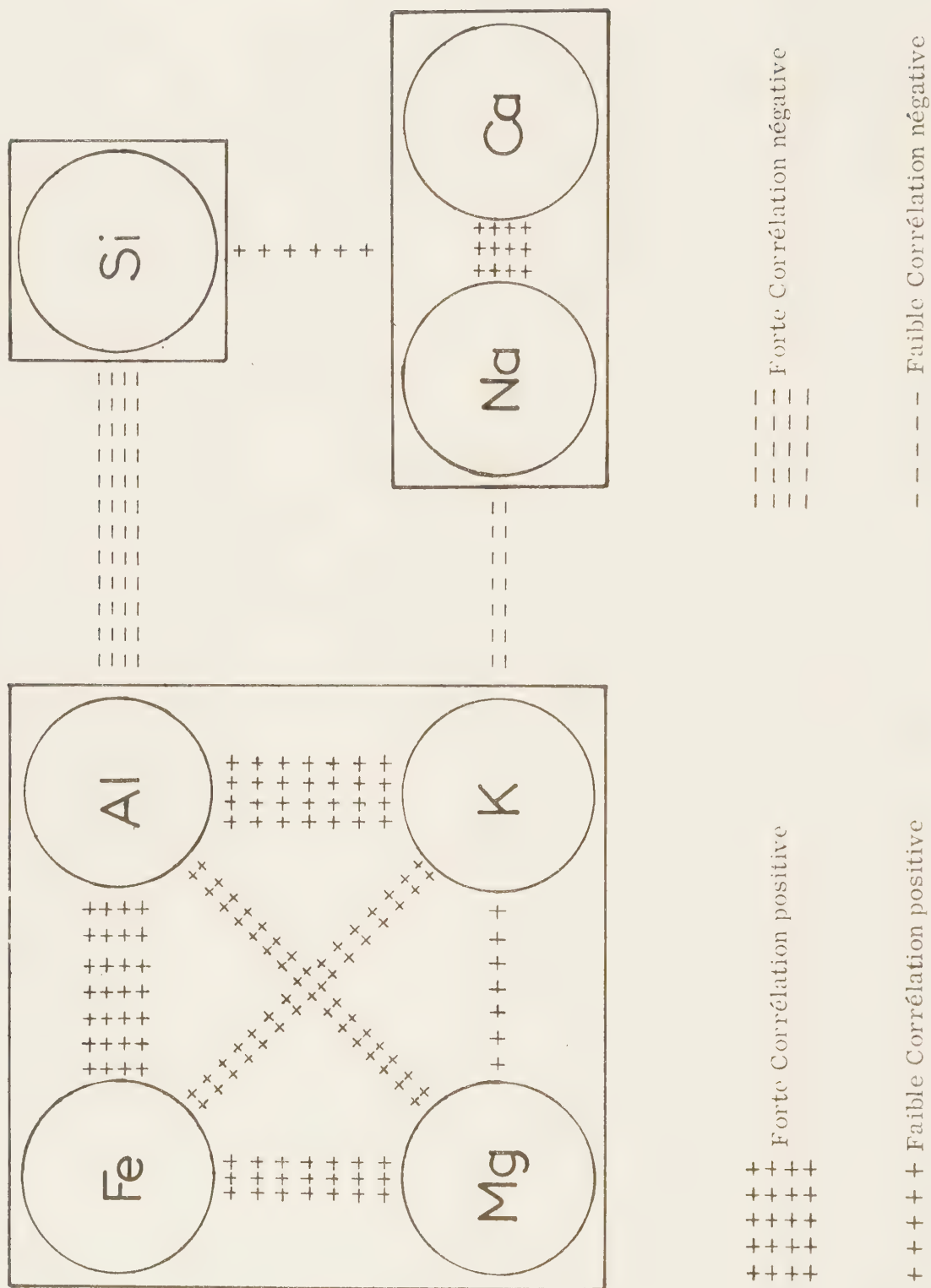


COEFFICIENT DE CORRELATION Na - K
SIOULE



COEFFICIENT DE CORRELATION Na - K
ALLEYRAS





SCHEMA DES CORRELATIONS

FONCTION DISCRIMINANTE DE FISHER

L'examen des résultats d'analyse n'a pas permis de déceler des différences systématiques entre les diverses zones de métamorphisme, aussi une étude mathématique risquant de mettre en évidence des liaisons peu apparentes a été envisagée. L'équation de Fisher qui permet une classification impartiale en tenant compte simultanément du comportement de tous les éléments, a été retenue. Il fallait voir si les différents groupes d'ectinites pouvaient constituer des "populations" et avec quelle netteté ils pouvaient se séparer les uns des autres ; c'est-à-dire avec quelle certitude un échantillon appartenant à la série pouvait être reclassé dans l'un ou l'autre des groupes d'ectinites.

Les essais ont porté sur les séries de la Moyenne Dordogne, de la Sioule et d'Alleyras. Pour cela, un certain nombre d'hypothèses devaient être émises :

- que la répartition des éléments majeurs était gaussio-arithmétique ;
- que l'on avait affaire à une même lithologie ;
- que le nombre d'analyses, quoiqu'un peu restreint, était suffisant pour effectuer cet essai mathématique.

LA MOYENNE DORDOGNE (voir tableau p. 123)

Cet essai de la fonction discriminante de Fisher, effectué à simple titre de recherche, semble amener des résultats positifs pour la Moyenne Dordogne. En effet, les différentes zones d'ectinites s'y individualisent assez bien avec une probabilité d'erreur relativement faible. Les groupes se séparant le plus mal entre eux sont les gneiss supérieurs et les gneiss inférieurs et ils le font cependant avec 76 % de certitude. La coupure la plus nette se situe entre les micaschistes supérieurs et les gneiss. Si les gneiss supérieurs se différencient assez mal des gneiss inférieurs, c'est vraisemblablement parce que la différence fondamentale entre ces deux groupes est la quantité de silice, beaucoup plus importante dans le dernier, et que précisément le calcul ne fait pas intervenir la silice.

En supprimant du calcul successivement Na + Ca puis K pour voir quels étaient les éléments dont les variations de concentration pouvaient le plus déterminer des groupes, on obtient des résultats assez confus : les éléments semblent intervenir de façon variable et n'ont pas la même importance dans les différents groupes. Dans certains cas (3 - 4) on ne diminue pas la probabilité d'erreur en tenant compte des alcalins, la séparation n'est pas meilleure qu'avec seulement les ferro-magnésiens et l'aluminium ; dans d'autres, au contraire (1 - 3), en faisant intervenir le potassium le degré de certitude passe de 63 % à 95 %, et monte même à 99,9 % avec le sodium et le calcium.

LA SIOULE (voir tableau p. 124)

Il en va tout autrement pour la série de la Sioule. Si la séparation entre les différents gneiss et micaschistes est assez bonne dans la Moyenne Dordogne, ici on a guère plus d'une chance sur deux de ne pas se tromper en cherchant à les différencier. Si les pourcentages de certitude augmentent très progressivement au fur et à mesure que l'on fait intervenir plus d'éléments dans le calcul, avec tous les éléments majeurs moins le silicium, ils oscillent seulement entre 50 et 60 %. Quelle explication donner à cela ? sinon que le matériel prélevé dans la Sioule est plus hétérogène et que l'écart des teneurs à l'intérieur d'un même groupe peut être plus grand que d'un groupe à l'autre. En effet dans la Moyenne Dordogne, les matériels pélitiques et gréseux sont séparés assez nettement. Comme tous les prélèvements ont été effectués dans les passées phylliteuses, on conçoit que les résultats d'analyse soient moins dispersés que pour la Sioule où les deux faciès sont plus ou moins intimement mélangés.

ALLEYRAS

Comme on pouvait s'y attendre, l'individualité des différentes zones de métamorphisme apparaît moins nettement que dans la Moyenne Dordogne parce que le matériel est plus feldspathique, mais elle apparaît plus nettement que dans la Sioule, à cause sans doute de la séparation des deux faciès.

EQUATION DISCRIMINANTE DE FISHER (MOYENNE DORDOGNE)

P = Probabilité de ne pas faire d'erreur

	Al + Fe + Mg	P%	Al + Fe + Mg + K	P%	Al + Fe + Mg + K + Na + Ca	P%
1 - 2 Micasch. sup. Gneiss inf.	y ₁₋₂ = 0, 0250 Al + 0, 1572 Fe - 0, 1996 Mg y ₀ = <u>0, 0748</u>	58	y ₁₋₂ = 0, 4234 Al + 0, 1990 Fe + 0, 4589 Mg + 0, 9603 K y ₀ = <u>- 1, 0371</u>	67	y ₁₋₂ = - 3, 7838 Al + 1, 7822 Fe + 3, 6655 Mg + 7, 1771 Ca + 1, 1668 Na + 10, 5775 K y ₀ = <u>2, 8778</u>	89
1 - 3 Micasch. sup. Gneiss sup.	y ₁₋₃ = 0, 0737 Al + 0, 0765 Fe - 0, 6087 Mg y ₀ = <u>0, 4486</u>	63	y ₁₋₃ = 5, 632 Al + 2, 3362 Fe - 15, 8120 Mg - 9, 9863 K y ₀ = <u>33, 5427</u>	95	y ₁₋₃ = 919, 246 Al + 329, 393 Fe - 953, 106 Mg + 3069, 214 Ca - 1498, 412 Na - 1695, 099 K y ₀ = <u>7955, 98</u>	99, 9
1 - 4 Micasch. sup. Gneiss inf.	y ₁₋₄ = 0, 5820 Al + 0, 6147 Fe - 1, 6148 Mg y ₀ = <u>10, 893</u>	86	y ₁₋₄ = 0, 2306 Al + 0, 7644 Fe - 1, 280 Mg + 0, 9410 K y ₀ = <u>10, 2672</u>	86	y ₁₋₄ = - 0, 6561 Al + 2, 116 Fe - 4, 7261 Mg + 4, 6363 Ca - 5, 3426 Na + 3, 0612 K y ₀ = <u>- 2, 16</u>	95
2 - 3 Micasch. inf. Gneiss sup.	y ₂₋₃ = 0, 0391 Al - 0, 0641 Fe - 0, 0943 Mg y ₀ = <u>0, 0953</u>	56	y ₂₋₃ = 0, 3704 Al + 0, 01898 Fe - 0, 8856 Mg - 0, 8057 K y ₀ = <u>0, 9083</u>	69	y ₂₋₃ = 0, 7747 Al - 0, 0404 Fe - 1, 3682 Mg + 1, 8055 Ca - 1, 4624 Na - 1, 8776 K y ₀ = <u>0, 18571</u>	79
2 - 4 Micasch. inf. Gneiss inf.	y ₂₋₄ = 0, 4501 Al - 0, 7604 Fe + 0, 0792 Mg y ₀ = <u>3, 6646</u>	75	y ₂₋₄ = 0, 7501 Al - 0, 7965 Fe - 0, 3388 Mg - 0, 7373 K y ₀ = <u>4, 5696</u>	78	y ₂₋₄ = 0, 920 Al - 0, 751 Fe - 0, 715 Mg + 1, 06 Ca - 1, 014 Na - 1, 375 K y ₀ = <u>2, 941</u>	81
3 - 4 Gneiss sup. Gneiss inf.	y ₃₋₄ = 0, 3145 Al + 0, 0266 Fe - 0, 0048 Mg y ₀ = <u>5, 7559</u>	76	y ₃₋₄ = 0, 3387 Al + 0, 03454 Fe - 0, 0578 Mg - 0, 0489 K y ₀ = <u>5, 8669</u>	76	y ₃₋₄ = 0, 418 Al - 0, 1295 Fe - 0, 148 Mg - 1, 398 Ca + 0, 0771 Na - 0, 098 K y ₀ = <u>5, 382</u>	76

Si : y_{a-b} < y₀, l'échantillon est à ranger dans b - Si y_{a-b} > y₀, l'échantillon est à ranger dans a .

EQUATION DISCRIMINANTE DE FISHER (SIOULE)

P = Probabilité de ne pas faire d'erreur

	Al + Fe + Mg	P %	Al + Fe + Mg + K	P %	Al + Fe + Mg + K + Na + Ca	P %
Micasch. inf. 2 - 3 Gneiss sup.	$y_{2-3} = 0,04567 \text{ Al} - 0,07885 \text{ Fe}$ $- 0,05487 \text{ Mg}$ $y_0 = \underline{0,2578}$	56,9	$y_{2-3} = 0,02937 \text{ Al} - 0,07039 \text{ Fe}$ $+ 0,07813 \text{ Mg} + 0,06577 \text{ K}$ $y_0 = \underline{0,2554}$	57,8	$y_{2-3} = 0,01962 \text{ Al} - 0,06390 \text{ Fe}$ $- 0,08613 \text{ Mg} + 0,05795 \text{ K}$ $+ 0,04976 \text{ Na} - 0,2298 \text{ Ca}$ $y_0 = \underline{0,0557}$	58,7
Micasch. inf. 2 - 4 Gneiss inf.	$y_{2-4} = 0,0751 \text{ Al} - 0,1993 \text{ Fe}$ $+ 0,1279 \text{ Mg}$ $y_0 = \underline{0,4816}$	56,7	$y_{2-4} = 0,05804 \text{ Al} - 0,2344 \text{ Fe}$ $+ 0,1934 \text{ Mg} + 0,1389 \text{ K}$ $y_0 = \underline{0,6910}$	59,3	$y_{2-4} = 0,06293 \text{ Al} - 0,2555 \text{ Fe}$ $+ 0,26925 \text{ Mg} + 0,10804 \text{ K}$ $+ 0,060657 \text{ Na} - 0,2707 \text{ Ca}$ $y_0 = \underline{0,66059}$	60,2
Gneiss sup. 3 - 4 Gneiss inf.	$y_{3-4} = 0,02994 \text{ Al} + 0,03557 \text{ Fe}$ $+ 0,1058 \text{ Mg}$ $y_0 = \underline{-0,08205}$	54,1	$y_{3-4} = 0,04086 \text{ Al} + 0,030898 \text{ Fe}$ $+ 0,1169 \text{ Mg} + 0,005012 \text{ K}$ $y_0 = \underline{0,07822}$	55	$y_{3-4} = -0,053077 \text{ Al} - 0,024665 \text{ Fe}$ $+ 0,27752 \text{ Mg} + 0,026766 \text{ K}$ $- 0,09481 \text{ Na} - 0,062505 \text{ Ca}$ $y_0 = \underline{-0,57731}$	56,3

Si : $y_{a-b} < y_0$, l'échantillon est à ranger dans b - Si $y_{a-b} > y_0$, l'échantillon est à ranger dans a.

EQUATION DISCRIMINANTE DE FISHER (ALLEYRAS)

P = Probabilité de ne pas faire d'erreur

	Al + Fe + Mg	P %	Al + Fe + Mg + K	P %	Al + Fe + Mg + K + Na + Ca	P %
Micasch. inf. Gneiss sup. 2 - 3	$y_{2-3} = 0,134 \text{ Al} + 0,007 \text{ Fe}$ $+ 0,27 \text{ Mg}$ $y_0 = \underline{7,056}$	64	$y_{2-3} = 0,027 \text{ Al} + 0,132 \text{ Fe}$ $+ 0,113 \text{ Mg} + 0,197 \text{ K}$ $y_0 = \underline{0,2685}$	67	$y_{2-3} = 1,976 \text{ Al} + 1,805 \text{ Fe}$ $+ 1,839 \text{ Mg} + 2,184 \text{ K}$ $+ 1,952 \text{ Mg} + 1,984 \text{ Ca}$ $y_0 = 195,4637$	67
Micasch. inf. Gneiss inf. 2 - 4	$y_{2-4} = 0,118 \text{ Al} + 0,33 \text{ Fe}$ $+ 0,83 \text{ Mg}$ $y_0 = \underline{6,30}$	63	$y_{2-4} = 0,097 \text{ Al} + 0,057 \text{ Fe}$ $+ 0,092 \text{ Mg} + 0,066 \text{ K}$ $y_0 = \underline{4,7048}$	63	$y_{2-4} = -97,433 \text{ Al} - 98,347 \text{ Fe}$ $- 99,808 \text{ Mg} - 98,527 \text{ K}$ $- 96,830 \text{ Na} - 103,912 \text{ Ca}$ $y_0 = -9795,6308$	90
Gneiss sup. Gneiss inf. 3 - 4	$y_{3-4} = 0,23 \text{ Al} + 0,88 \text{ Fe}$ $+ 0,219 \text{ Mg}$ $y_0 = \underline{1,3376}$	60	$y_{3-4} = 0,010 \text{ Al} + 0,106 \text{ Fe}$ $+ 0,236 \text{ Mg} + 0,001 \text{ K}$ $y_0 = \underline{0,6548}$	60	$y_{3-4} = 131,583 \text{ Al} + 131,373 \text{ Fe}$ $+ 131,269 \text{ Mg} + 131,100 \text{ K}$ $+ 131,138 \text{ Na} + 131,771 \text{ Ca}$ $y_0 = \underline{13139,408}$	77

Si : y_{a-b} y_0 , l'échantillon est à ranger dans b - Si y_{a-b} y_0 , l'échantillon est à ranger dans a.

CONCLUSIONS GENERALES

Le sujet entrepris était aussi vaste que complexe et ne pouvait être traité à fond dans le temps dont je disposais.

Devant la difficulté d'interprétation des résultats de l'analyse, j'ai cru devoir faire des investigations dans différents domaines : roches totales, minéraux, et les compléter par une étude statistique de la répartition des éléments (coefficients de corrélation linéaire, équation discriminante de Fisher).

La chimie des roches totales montre que les prélèvements effectués dans la Moyenne Dordogne sont plus phylliteux que ceux des deux autres séries, tout au moins jusqu'au niveau des gneiss inférieurs où une brutale augmentation des éléments quartzo feldspathiques apparaît. Le caractère phylliteux est moins net dans les prélèvements de la Sioule et d'Alleyras qui sont assez voisins chimiquement. La coupure entre gneiss supérieurs et inférieurs n'apparaît plus aussi nettement. Peut-être est-elle caractéristique des faciès très phylliteux ? Il y aurait une homogénéisation par rapport aux autres faciès aux niveaux plus profonds dans le métamorphisme ; mais elle est plus vraisemblablement due à une discontinuité dans la lithologie.

En examinant plus particulièrement la zone des gneiss supérieurs, on constate que dans les deux premières séries, elle semble se confondre avec la zone des micaschistes bien qu'un peu plus ferro-magnésienne, alors que dans la troisième : Alleyras, elle diffère très peu des gneiss inférieurs. Chimiquement se pose le problème de l'individualité de cette zone des gneiss à biotite et muscovite ; problème que j'ai tenté de résoudre par la statistique.

Pour mettre en évidence des variations d'éléments dans les zones de métamorphisme, il est nécessaire d'avoir une référence fixe ; elle ne peut être trouvée dans aucun constituant des roches qu'il soit pris individuellement ou groupé avec d'autres. Cela est dû au fait que l'on étudie des éléments majeurs dont la somme est constante et qu'ainsi la concentration des uns est fonction de celle des autres.

La solution qui m'a paru la plus satisfaisante, bien qu'imparfaite, a été de comparer d'abord les éléments par rapport à la roche totale, ensuite Al - Fe - Mg - K - Na - Ca en fonction de leur somme ramenée à 100.

- Par rapport à la roche totale : il est trois éléments qui augmentent assez régulièrement avec la profondeur : ce sont Si - Na - Ca. La liaison qu'ils présentent entre eux semble uniquement due au fait que les minéraux qu'ils constituent sont plus ou moins intimement mélangés. Corrélativement à ces trois éléments, les quatre autres d'une manière globale décroissent. Le phénomène est plus net pour l'aluminium ; il y a deux raisons à cela : la substitution à l'échelle du minéral entre Al et Si et le fait que, leur somme représentant la presque totalité de la roche, si l'un augmente l'autre diminue d'autant. Ces variations très logiques traduisent l'enrichissement de la roche en quartz et plagioclases au détriment des phyllites.

- Par rapport à la somme Al - Fe - Mg - K - Na - Ca : (c'est-à-dire en enlevant la silice). On remarque que les évolutions ne sont plus aussi progressives. L'aluminium ne forme plus que deux ensembles : les micaschistes et les gneiss, avec une rupture dans tous les cas vers 54,50 % ; plus de 54,50 % : ce sont les micaschistes ; moins de 54,50 % : ce sont les gneiss. Ceci est un argument pour maintenir malgré tout la zone des gneiss supérieurs. Il ne semble pas exister d'autres variations bien nettes, communes aux trois séries, même pour le potassium, qui devrait en principe accompagner l'aluminium.

De la chimie des minéraux de la Sioule, il ressort :

- Que c'est dans la variation de la composition modale qu'il faut chercher la cause de l'hétérogénéité chimique des roches.

- Que la formation des feldspaths potassiques au détriment de la muscovite se fait sans apport de potassium. On peut donc considérer dans cette réaction :

Qu'il y a un simple réarrangement des minéraux permettant la fixation d'un peu plus de sodium, dans les zones où précisément cet élément augmente.

Les méthodes statistiques :

Les coefficients de corrélation linéaire, pas plus que l'équation discriminante de Fisher, n'ont pu démontrer le peu d'individualité de la zone des gneiss

supérieurs et justifier leur rattachement soit aux micaschistes (Moyenne Dordogne et Sioule), soit aux gneiss inférieurs (Alleyras) ; mais elles ont confirmé certaines hypothèses et aidé à la compréhension des résultats. Les corrélations ont mis en évidence trois groupes dans la répartition des éléments : Si (quartz), Al - Fe - Mg - K (micas) et Na - Ca (plagioclases).

Le potassium dans ces roches a une géochimie inverse du sodium et, même dans les gneiss inférieurs, il reste essentiellement un élément des phyllites (liaisons entre K et Fe - Mg).

Il est à noter que les liaisons entre Al et Fe, et K et Fe sont plus fortes qu'entre Al et Mg, et K et Mg.

Ces résultats sont encore très fragmentaires. Ces méthodes, bien qu'éprouvées dans leur fond ne l'ont pas encore été dans leurs applications, tout au moins à la géochimie des éléments majeurs. Il reste beaucoup à faire quant à la façon de les employer et de les interpréter. Il faut sans doute commencer par les minéraux, pour pouvoir ensuite, les appliquer au mieux aux roches totales. Quoiqu'il en soit, la statistique devrait être avec l'analyse spectrographique, l'outil de travail du géochimiste. En effet, si le calcul mathématique permet d'utiliser tout le lot d'informations contenu dans l'analyse chimique d'une formation, le géochimiste possède, avec cette dernière, un moyen d'investigation très profond lui permettant d'avoir une vue d'ensemble que l'étude des lames minces quel qu'en soit leur nombre, ne pourra lui donner, à cause de la grande hétérogénéité des roches métamorphiques.

LIEUX DE PRELEVEMENTS

MOYENNE DORDOGNE

Micaschistes supérieurs

- 31 - 31' - D. 16 entre Pleaux et Rilhac-Xaintrie. N W du village de Trignac,
14 - W D. 16 (Corrèze), entre Pleaux et Rilhac-Xaintrie. Entre les villages de la Chalmette et d'Embrousse,
5 - 13 - D. 75 (Corrèze) reliant Auriac à la N 678 - Sortie E d'Auriac, N du village Longuechaux.

Micaschistes inférieurs

- 15 - D. 166 (Corrèze) reliant Rilhac-Xa trie à la N 678. Sortie N de Rilhac-Xaintrie au N du village Viviguiet.
12 - D. 75 (Corrèze) reliant Auriac à la N 678. Sortie E d'Auriac.
3 - 10 - D. 75 (Corrèze) reliant Auriac à la N 678. Sortie E d'Auriac au nord du précédent.
33 - D. 13 (Corrèze) reliant Bassignac-le-Haut à St-Merd de Lapleau, N Pont de Chambon.
34 - 34' - 35 - 35' - D. 13 (Corrèze) reliant Bassignac-le-Haut à St-Merd de Lapleau S village de Beunac.

Gneiss supérieurs

- 28 - 28' - 29 - E N. 678 (Cantal) reliant Mauriac à Marcillac la Croizille - V.O. longeant la vallée de l'Auze. E du village de Pestre.
27 - 27'' - S N. 678 (Cantal) reliant Mauriac à Marcillac la Croizille, ruisseau de l'Algère. Entre les villages de Lascombe et de Pestre au N de Tourniac (D. 27).
6 - N. 678 (Corrèze) reliant Mauriac à Marcillac-la-Croizille, entre Laval et Spontour.
16 - N. 678 (Corrèze) reliant Mauriac à Marcillac-la-Croizille, entre Laval sur Luzège et Spontour à l'W du précédent.

Gneiss inférieurs

- 26 - 26' - N. 678 (Cantal) reliant Mauriac à Marcillac-la-Croizille entre Chalvignac (D. 105) et le village de la Vergne.

- 19 - E D. 166 (Corrèze) reliant Spontour à Soursac. E du viaduc de Roche-Taulade (ou des Rochers noirs) S W de Soursac.
- 18 - E D. 166 (Corrèze) reliant Spontour à Soursac entre le viaduc des Rochers noirs et Soursac.
- 17 - E D. 166 (Corrèze) reliant Spontour à Soursac - W de Soursac.
- 7 - D. 89 (Corrèze) reliant Lapleau à Laval sur Luzège. Entre les villages d'Euclachaud et de Vasséjoux.
- 20 - D. 89 (Corrèze) reliant Lapleau à Laval sur Luzège. Entre les villages de Puymèges et de la Bastide, au N du précédent.

Anatexite à cordiérite

- 25 - D. 168^E (Cantal) reliant Saraudon à la N 682.
Pont des Ajustants, à proximité de la N 682.
- 1 - D. 20^E (Corrèze) reliant Saraudon à Champagnac. Entre le village de Vermillard et le pont de Vernejoux.
- 24 - D. 20 (Corrèze) reliant Neuvic d'Ussel à Liginiaac.
Barrage de la Triouzone, sortie E de Neuvic d'Ussel.

Embréchite oeuillée

- 9 - D. 98 (Corrèze) reliant St-Merd de Lapleau à Lapleau.
Entre les villages de Chabanne et d'Aix.
- 21 - D. 89 (Corrèze) reliant Laval à Lapleau. E du village du Peuch.

SIOULE

Micaschistes inférieurs

- 39 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat.
Chemin reliant Lisseuil à la D 16^E au S E reliant Chateauneuf à Menat.
- 40 - D. 109 (Puy-de-Dôme) Lisseuil sortie S.
- 50 - N. 687 (Puy-de-Dôme) reliant St-Eloy-les-Mines à Bellenaves à l'Est du village des Penots.
- 56 - N. 37 (Allier), chemin reliant Lalizolle (N 698) à la D 118 au N E.
entre le village de Monzinat et la vallée de la Veauce au N E.
- 57 - Entre la D 37 et la D 118 (Allier), chemin reliant Lalizolle (N 698) à la D 118 au N E. Vallée de la Veauce à l'Est du village de Monzinat.
- 58 - S D. 118 (Allier). Vallée de la Veauce, au W N W de Veauce.
- 59 - D. 118 (Allier) reliant Coutansouze à Vicq. S du village de Lacoire, au N du précédent. Forêt des Colettes.

Gneiss supérieurs

- 36 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat, Pont de Braymant - S de Lisseuil.
- 37 - 38 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat S de Lisseuil. N W du village de Villeneuve.
- 41 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat N de Lisseuil. S E du village les Côtes.
- 42 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat N de Lisseuil. S W du village les Côtes.
- 43 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat N de Lisseuil - W du village les Côtes.
- 44 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat Village des Garachons - W de St-Rémy-de-Blot.
- 49 - D. 284 (Allier) reliant Chouvigny à Lalizolle - Chouvigny.
- 55 - N. 715 (Allier) reliant Menat à Ebreuil. Village de Chambon, S E de Chouvigny.
- 54 - N. 715 (Allier) reliant Menat à Ebreuil. Sortie N de le Breuil.
- 61 - D. 118 (Allier) reliant Courtansouze à Chirat - Château de Courtansouze.

Gneiss inférieurs

- 45 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat. Au pied des ruines du Château Rocher.
- 46 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat. A l'W de le Tournel.
- 48 - D. 109 (Puy-de-Dôme) reliant Chateauneuf-les-Bains à Menat. Moulin du Pont-de-Menat.
- 51 - N. 715 (Allier) reliant Menat à Ebreuil. Sortie S W d'Ebreuil, village de Miallet.
- 52 - N. 715 (Allier) reliant Menat à Ebreuil. N W du village de Miallet.
- 53 - N. 715 (Allier) reliant Menat à Ebreuil. E du village de Péraclos.

ALLEYRAS

Micaschistes inférieurs

- 81 - V. O. reliant Combiaux à Rochegude (Hte-Loire) Sortie E de Rochegude.
- 82 - " " " " " " N W Côte de Diez.

- 83 - V. O. reliant Combiaux à Rochegude (Hte-Loire), N Côte de Diez.
84 - " " " " " N E Côte de Diez.
85 - " " " " " N - N E Côte de Diez.

Gneiss supérieurs

- 71 - D. 32 (Hte-Loire) reliant Pont d'Alleyras au Villard - N Côte de Lafont
72 - " " " " " - N " "
73 - " " " " " N " "
74 - " " " " " N " "
75 - " " " " " N. N W Côte de Lafont

Gneiss inférieurs

- 76 - D. 33 (Hte-Loire) reliant le Pont d'Alleyras à St-Prejet d'Allier.
E Baraque de Chaumas.
77 - D. 33 (Hte-Loire) reliant le Pont d'Alleyras à St-Prejet d'Allier.
N E de Pannessac.
78 - D. 33^b (Hte-Loire) reliant St-Préjet à Monistrol-d'Allier. Sortie N
ST-Préjet.
79 - D. 33^b (Hte-Loire) reliant St-Préjet à Monistrol-d'Allier.
N St-Préjet d'Allier. Barrage de la Valette.
80 - D. 33^b (Hte-Loire), reliant St-Préjet à Monistrol d'Allier, N de
St-Préjet. Barrage de la Valette.

BIBLIOGRAPHIE

- CHOUBERT B. (1947). - Géochimie des magmas et permanences statistiques Mémoire, Soc. Géol. de France. Nouvelle série. T XXVI, n° 54 - p. 1 à 103.
- CHOUBERT B. (1967). - Corrélation entre le nombre et l'encombrement spatial des atomes dans une venue magmatique. Mem. Soc. Géol. de France. Nouvelle série, T XXXVI fasc. 2, n° 79, p. 1 à 86.
- CHOUBERT B. (1963). - Principes évolutifs de la formation des roches ignées. Mém. Soc. Géol. de France. Nouvelle série. T. XLII, fasc. 3, n° 98 p. 1 à 109.
- DELTEIL R. (1959). - "L'équation de Fisher". Statistique mathématique. Collection A. Colin, n° 336.
- FORESTIER F.H. (1961). - Métamorphisme hercynien et anté-hercynien dans le bassin du Haut Allier. Bull. Serv. Carte Géol. Fr., T 59, n° 271 p. 521 - 813.
- GROLIER J. (1965). - Contribution à l'étude géologique des séries cristallophylliennes inverses du Massif Central français : La série de la Sioule (Puy-de-Dôme - Allier). Thèse Clermont-Fd.
- LAPADU-HARGUES P. (1945). - Sur l'existence et la nature de l'apport chimique dans certaines séries cristallophylliennes. Bull. Soc. Géol. Fr.
- LAPADU-HARGUES P. (1945). - Quelques remarques statistiques sur la composition chimique des schistes cristallins. Comptes rendus sommaires de la Société Géologique de France, n° 1, p. 11.
- LAPADU-HARGUES P. (1948). - Remarques à propos des phénomènes chimiques liés au métamorphisme. C. R. A. S. T. 226, p. 685.
- LAPADU-HARGUES P. (1949). - Contribution au problème de l'apport dans le métamorphisme. Bull. Soc. Géol. Fr. 5ème série; T. 19, p. 80.
- LAPADU-HARGUES P. (1952). - Considérations critiques sur les problèmes posés et les solutions dégagées à propos du métamorphisme et de la granitisation. Rev. Sc. Nat. d'Auv., vol. 18, p. 81.
- LAPADU-HARGUES P. (1968). - Conférences de géochimie. Ed. Plein air Service. Clermont-Fd.

- LEMOINE S. (1967). - Etude géologique des schistes cristallins de la région d'Alleyras (Hte-Loire). Thèse 3ème cycle Fac. des Sciences Univ. de Clermont-Fd.
- MORICE E., CHARTIER F. (1954). - Méthode statistique. Analyse statistique. Imprimerie Nationale - PARIS.
- PRIBILE S. (1959). - Etude géologique de la série de la Moyenne Dordogne. Diplôme Géologue Pétrographe. Fac. des Sciences, Univers. de Clermont.
- RICHARD J. (1938). - Etude de la série cristallophyllienne renversée de la vallée de la Sioule, aux confins de l'Auvergne et du Bourbonnais dans le nord ouest du Massif Central français. Diplôme Etudes Supérieures Fac. des Sciences, Université de Clermont.
- ROQUES M. (1941). - Les schistes cristallins de la partie sud-ouest du Massif Central français. Mem. Serv. Carte Géol. Fr.
- SHAW J. M. (1964). - Interprétation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines. Masson et Cie éd. p. 63 à 74.
- TEMPIER P. (1967). - Etude pétrographique et structurale de la série cristallophyllienne de la Moyenne Dordogne (Massif Central français). Thèse Fac. des Sciences, Université de Clermont, G. de Bussac.

DEUXIEME THESE

"Composition chimique des minéraux et métamorphisme"

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67-750 du 29 août 1967)
Clermont-Fd, le 5 décembre 1968



LE DOYEN

[Signature]
J. SAUREL.

